Berichte der deutschen chemischen Geselshaft

Tome 1

1889

BERICHTE

DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

REDACTEUR: FERD. TIEMANN.

STELLVERTRETENDER REDACTEUR: F. v. DECHEND.

ZWEIUNDZWANZIGSTER JAHRGANG.

JANUAR—JUNI.

BERLIN.

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

COMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN

N.W. KARLSTRASSE 11

1889.

Sitzung vom 14. Januar 1889.

Vorsitzender: Hr. A. W. Hofmann, Vicepräsident.

Der Vorsitzende begrüsst die in der ersten Sitzung des Jahres 1889 erschienenen Mitglieder und giebt dem Wunsche Ausdruck, dass das soeben begonnene Jahr sowohl für die Gesellschaft, als auch für die einzelnen Mitglieder derselben ein gedeihliches werden möge.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Hr. F. Tiemann berichtet, dass sämmtliche in der Generalversammlung vom 19. December 1888 gewählte Mitglieder des Vorstandes die auf sie entfallene Wahl dankend angenommen haben.

Der Vorstand für das Jahr 1889 ist demnach in folgender Weise zusammengesetzt:

Vorstand für das Jahr 1889.

Präsident:

J. Wislicenus.

Vice-Präsidenten:

A. W. Hofmann. L. Meyer.
H. Landolt. Th. Zincke.

Schriftführer:

F. Tiemann. A. Pinner.

Stellvertretende Schriftführer:

Eug. Sell. W. Will.

Schatzmeister: J. F. Holtz.

Bibliothekar: S. Gabriel.

Ausschuss-Mitglieder:

Einheimische:	Auswärtige:
G. Krämer.	H. Kiliani.
C. Scheibler.	E. Fischer.
A. Bannow.	A. Laubenheimer.
H. Wichelhaus.	Zd. H. Skraup.
E. Jacobsen.	A. Hilger.
C. Liebermann.	H. Müller.
O. N. Witt.	A. Bernthsen.
M. Dennstedt.	C. von Than.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Popovici, Maximilian, Berlin;
Leicester, James J., Hederington, Albert, } Erlangen;
Vossen, Leo, Aachen;
Wheeler, H. E. L., Weld, F. C., } Göttingen;
Angeli, Angelo, Luzzatto, Giuseppe, } Padova;
Brandt, Dr. C., Hausen, Arthur von, Phookan, R. Dhekial, Dörr, Dr. Carl Theodor, } Heidelberg.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Scholl, Herrmann, Reinsburgerstr. 45, Stuttgart (durch C. Hell und Ferd. Tiemann);
Zinsser, Fred. George, Schäfer, Adolf, } chem. Univers.-Labor., Giessen (durch Alex. Naumann und Ferd. Tiemann);
Klinge, Constantin, Herrenstr. 35, Seidner, Salomon, Marienstr. 16, Böttner, Felix, Academiestr. 39, Lumpp, Robert, chem. Labor. der techn. Hochsch., } Karlsruhe (durch C. Engler und E. Dieckhoff);
Volkmann, Dr. Paul, Farbenfabriken, Elberfeld (durch F. Bayer und M. Heyberg);
Reuscher, Max, Rudolphstr. 7, Rassow, Berthold, Göthestr. 9, III, Gärtner, Carl, Inselstr. 13, III, His, Hans, Königstr. 22, Leuchs, Karl, Turnerstr. 25, Lindner, Rudolph, Magazingasse 4, III, } Leipzig (durch R. Behrend und R. Kothe);

Huf, Max, Brüdergasse 34, Bonn a./Rh. (durch Aug. Kekulé und R. Anschütz);
Best, Thomas Thompson, Ph. D., technic. School, Manchester (Engl.) (durch G. Dyson und H. G. Colman);
Freydl, Julian, Assist. a. d. K. K. techn. Hochsch., Graz (durch M. Büchner und H. Schwarz);
Freund, Dr. Ernst, Wasagasse 12,
Gottlieb, Dr. Rudolf, Maximilianplatz 6,
Heider, Dr. Adolf, Wasagasse 12,
Kerry, Dr. Richard, Landesgerichtsstr. 15,
Obermayer, Dr. Fritz, Landskrongasse 3,
Schilder, Dr. Karl, allgem. Krankenhaus,
} Wien (durch E. Ludwig und J. Mauthner);
Galewsky, Paul, Albertstr. 40, I, Freiburg i./B. (durch E. Baumann und Ferd. Tiemann);
Greppin, Ed., Adr. J. R. Geigy & Cie., Leopoldshöhe i. Baden (durch R. Geigy und A. Mylius);
Wulz, Paul,
Kerstiens, Karl,
Bremer, Hermann,
Goldschmidt, Carl,
Remmler, Hugo,
Carl, R. W.
} Arcisstr. 1, München (durch H. v. Pechmann und A. Nieme);
Kall, Heinrich von der,
Meyer, Jacob,
Scholle, Albert,
} Maxstr. 4, Würzburg (durch L. Knorr und W. Wislicenus);
Hitschelt, Max,
Smith, Alexander,
Theobald, Ernst,
} Arcisstr. 1, München (durch H. Cornelius und Ed. Buchner)
Crayen, Gustav, Genthinerstr. 24, Berlin (durch W. Will und F. Mylius);
Baubigny, Dr. Henry, 1 rue Le Golf, Paris (durch G. de Bechi und E. Vlasto);
Miolatti, Arthuro,
Obrégia, Anastasius,
} chem. Lab. d. Polytechn., Zürich (durch A. Hantzsch und H. Goldschmidt);
Poméranz, Dr. Cäsar, Wasagasse 9,
Hrusa, Franz, Malzgasse 5,
} Wien (durch H. Goldschmiedt und J. Herzig);
Claessen, Conrad, Alfonsstr. 43, Aachen (durch A. Einhorn und A. Michaelis);
Marintza, Nicolaus, Riedstr. 1, Heidelberg (durch F. Müller und J. W. Brühl);
Chiozza, Prof. Luigi, Cervignano (Italia) (durch G. Körner und E. Carnelutti);

Wolkow, Alexey, chem. Univers.-Labor., St. Petersburg (durch J. Bogomoletz und M. Lwow);
Béhal, Dr., Hopital du Midi, Paris (durch M. Verneuil und L. Maquenne);
Hoffmann, Carl,
Fürst, Emil,
Wolffsohn, Sam. S.,
Hermann, Bernh,
Dietrich, August,
Dierry, Karl,
Schulz, Friedr.,
} Univers.-Labor. Freiburg i. B. (durch C. Willgerodt und K. Elbs);
Coulridge, Ward, Emmanuel College,
Acton, E. Hamilton, St. John's College,
} Cambridge (England) (durch S. Gabriel und S. Ruhemann);
Delaite, Julien, Etudiant, 7 Rue Liège (durch L. Crismer und A. Jörissen);
Hartmann, G., Karlstr. 8,
Rading, Dr. F., Alte Jacobstr. 106,
} Berlin (durch C. Liebermann und A. Bistrzycki;
Friedeberg, O., U. d. Linden, Berlin (durch Th. Weyl und F. Tiemann.

Noch bemerkt der Vorsitzende, dass zwei Ehrenmitglieder der Gesellschaft im Laufe des Decembers vorigen Jahres ihren 70. Geburtstag gefeiert haben. Der Vorstand hat am 3. December an Hrn. von Pettenkofer folgendes Telegramm gerichtet:

Dem ruhmvollen Mitbegründer der experimentalen Hygiene, dem erfolgreichen chemischen Forscher auf physiologischem und technischem Gebiete, dem nie müde werdenden Vorkämpfer für die Einführung der Lehren der öffentlichen Gesundheitspflege in Schule und Haus, dem hochgeschätzten Ehrenmitgliede der Deutschen chemischen Gesellschaft

HRN. MAX VON PETTENKOFER
in
München

senden wir auf der Schwelle des achten Jahrzehends herzlichen Glückwunsch und Gruss.

Der Vorstand.

Auf diesen Gruss hat Hr. von Pettenkofer telegraphisch geantwortet:

Ich beeile mich der Deutschen chemischen Gesellschaft, welche heute so viele berühmte Namen zieren, für den Glückwunsch meinen

tiefgefühlten Dank auszudrücken. Ich habe zwar nie, wie andere bevorzugte Geister, die Grundlagen der Chemie erweitert und befestigt, aber doch immer freudig gestrebt, chemische Lehren und Thatsachen dem allgemeinen Wohle und namentlich der öffentlichen Gesundheitspflege nutzbar zu machen. Aus vollem dankbaren Herzen rufe ich der Deutschen chemischen Gesellschaft zu:

Vivat, floreat, crescat!

Pettenkofer.

Das Hrn. Fresenius am 28. December übersandte Telegramm lautet wie folgt:

Bei der heutigen 70. Geburtstagsfeier des hochgeschätzten Ehrenmitgliedes der Deutschen chemischen Gesellschaft, des

HRN. GEH. HOFRATH PROF. DR. REMIGIUS FRESENIUS
in Wiesbaden

darf der Vorstand der Gesellschaft nicht fehlen. Möge dem unermüdlichen Förderer der analytischen Chemie, dessen Werke ganze Generationen von jungen Chemikern in das Gebiet der Analyse eingeführt haben, die Wiederkehr ähnlicher Festfeier noch recht häufig beschieden sein.

Hr. Fresenius hat hierauf folgende Antwort gesandt:

Der Vorstand der Deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin hat mich durch das Telegramm vom 28. December a. p., in welchem mir auf so herzliche Weise zu meinem 70. Geburtstage gratulirt wird, eben so sehr überrascht als erfreut.

Ich fühle mich durch diese freundliche Anerkennung im hohen Grade ausgezeichnet und geehrt und statte dafür dem verehrten Vorstande meinen verbindlichsten Dank ab.

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

395. Ladenburg, A. Handwörterbuch der Chemie. 31. Lfrg. (Magnesium-Mellithsäure). Breslau 1888.

599. v. Richter, V. Lehrbuch der anorganischen Chemie. 6. Aufl. Bonn 1889.

Schliesslich begrüsst der Vorsitzende das auswärtige Mitglied Hrn. Dr. Andreas Petersen aus Kopenhagen, welcher der Sitzung beiwohnt.

Der Vorsitzende:
A. W. Hofmann.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Mittheilungen.

1. Richard Přibram: Ueber Rotationsänderungen der Weinsäure in gemischten Lösungen.

[Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Uhiversität Czernowitz.]

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

Bekanntlich kann die Rotation der Weinsäure durch die Gegenwart verschiedener optisch inactiver Substanzen in erheblichem Grade alterirt werden. Ich habe diese Thatsache in einer früheren Abhandlung[1]) durch eine Reihe von Beispielen erläutert und gezeigt, wie sich dieses Verhalten zur quantitativen Ermittelung vieler optisch inactiver Substanzen mittelst des Poloristrobometers verwerthen lässt.

Es hat sich ferner gezeigt, dass in manchen Fällen die Drehung vollkommen aufgehoben werden, ja selbst Umkehrung der Drehungsrichtung sich bemerkbar machen kann. In letzterer Beziehung ist der Einfluss der Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe besonders auffallend.

In Folgendem will ich zunächst die Ergebnisse von Versuchen mittheilen, die mit Lösungen gewonnen wurden, welche 5 pCt. Weinsäure in gleichen Theilen Aethylalkohol und aromatischem Kohlenwasserstoff gelöst enthielten.

Als Vergleichsflüssigkeit diente eine Lösung von 5 g Weinsäure in 100 Theilen Aethylalkohol. Da zu diesen Versuchen derselbe Apparat in Anwendung kam, welchen ich bei meinen früheren Untersuchungen benutzte und auch die Versuchsanordnung die gleiche blieb, so glaube ich überflüssige Wiederholungen vermeiden und auf meine früheren Abhandlungen über diesen Gegenstand verweisen zu können[2]).

2 g Weinsäure enthalten in	In 100 cm³ Lösung		Beobachteter Drehungswinkel α_D^{20} für l = 2 dm
	Weinsäure g	Kohlenwasserstoff cm³	
40 cm³ Aethylalkohol	5	0	+0.379
20 » » + 20 cm³ Benzol	5	50	−0.411
20 » » + 20 » Toluol	5	50	−0.619
20 » » + 20 » Xylol	5	50	−0.652
20 » » + 20 » Cymol	5	50	−0.791

[1]) Sitzungsber. d. k. Akad. der Wissensch. zu Wien. Mathem.-naturw. Klasse, Bd. XCVII, Abth. II, Juni 1888.

[2]) Sitzungsber. d. k. Akad. der Wissensch. zu Wien. Mathem.-naturw. Klasse, Bd. XCVII, 377 und 461.

Die durch Benzol und seine Homologen hervorgerufene Linksdrehung der Weinsäure ist, wie man sieht, ziemlich erheblich und im Allgemeinen zeigt sich, dass sie mit steigendem Moleculargewicht des Kohlenwasserstoffs zunimmt. Die Differenzen ergeben jedoch keine Regelmässigkeit. Noch erheblicher wird die Linksdrehung, wenn man statt der Kohlenwasserstoffe Substitutionsproducte derselben, welche an Stelle von Wasserstoff Chlor oder Brom enthalten, in Anwendung bringt, wie dies folgendes Beispiel zeigt:

		α_D^{20} für l = 2 dm
Eine 50 pCt. Toluol enthaltende alkoholische Weinsäurelösung (5 pCt. Weinsäure) . . .	ergab	— 0.619
Eine 50 pCt. Monochlortoluol enthaltende alkoholische Weinsäurelösung (5 pCt. Weinsäure)	ergab	— 0.809

Während so der Eintritt von Chlor und auch von Brom für Wasserstoff seine Wirkung im Sinne einer weiteren Herabminderung der Drehung der Weinsäure geltend macht, wird auffallender Weise durch Einführung der Nitrogruppe eine Wirkung im entgegengesetzten Sinne erzielt. Aus nachfolgender Zusammenstellung kann man ersehen, dass die durch die aromatischen Kohlenwasserstoffe herbeigeführte Herabminderung der Drehung wesentlich bedeutender ist, als die durch die Nitroderivate derselben hervorgerufene. In die Tabelle ist auch Bromäthyl und Nitroäthan aufgenommen, bei deren Wirkung sich ebenfalls ein Gegensatz zu erkennen giebt.

2 g Weinsäure enthalten in	In 100 cm³ Lösung inactiver Subst. cm³	In 100 cm³ Lösung Weinsäure g	Beobachteter Drehungswinkel α_D^{20}
40 cm³ Aethylalkohol	0	5	+ 0.379
20 » » + 20 cm³ Benzol	50	5	— 0.411
20 » » + 20 » Mononitrobenzol	50	5	+ 0.317
20 » » + 20 » Toluol	50	5	— 0.619
20 » » + 20 » Mononitrotoluol	50	5	— 0.069
20 » » + 20 » Monochlorbenzol	50	5	— 0.809
20 » » + 20 » Bromäthyl . .	50	5	— 0.362
20 » » + 20 » Nitroäthan . .	50	5	+ 0.309

Substanzen, welche die Amidogruppe enthalten, bedingen eine mitunter recht bedeutende Erhöhung der Rotation der Weinsäure. Ich habe dies in meiner letzten Abhandlung über diesen Gegenstand bereits für Glycocoll und Alanin dargethan und bin in der Lage, nun einige weitere Beispiele anzufügen.

Folgende Tabelle enthält die bei Anwendung wechselnder Mengen von Harnstoff enthaltenen Zahlen:

	In 100 cm³ Lösung Harnstoff g	α_D^{20} für l = 2 dm	Differenz	$[\alpha]_D = \frac{100\alpha}{l.\,c.}$
100 cm³ der einzelnen Lösungen enthielten 9.389 g Weinsäure	0	2.582		13.750
	4	2.785	+ 0.203	14.831
	8	3.026	+ 0.241	16.115
	12	3.243	+ 0.217	17.270
	16	3.445	+ 0.202	18.346

Die Zahlen zeigen deutlich die durch die Gegenwart von Harnstoff veranlasste Erhöhung der Drehung der Weinsäure, und man erkennt ferner, dass mit steigendem Harnstoffgehalt der Lösung, der Drehungswinkel ziemlich regelmässig zunimmt. Diese Zunahme lässt sich etwa durch die Formel

$$\alpha_D = 2.582 + 0.0515\,x + 0.0002313\,x_2$$

ausdrücken, wenn x den jeweiligen Procentgehalt an Harnstoff bedeutet. Die Uebereinstimmung der nach dieser Formel berechneten Werthe für α_D mit den beobachteten ist eine ganz zufriedenstellende:

Procente an Harnstoff	α_D beobachtet	α_D berechnet	Differenz
0	2.852	2.852	—
4	2.785	2.792	+ 0.007
8	3.026	3.009	— 0.017
12	3.243	3.233	— 0.010
16	3.445	3.465	+ 0.020

Recht bedeutend ist auch die durch Anilin hervorgerufene Erhöhung der Drehung der Weinsäure, wie folgender Versuch ergiebt:

4 g Weinsäure enthalten in	In 100 cm³ Lösung Weinsäure g	Anilin cm³	α_D^{20} für l = 2 dm
40 cm³ Wasser	10	—	+ 2.624
37.4 cm³ Wasser + 1.6 cm³ Anilin	10	4	+ 4.642

Ich möchte zum Schlusse noch eines bemerkenswerthen Resultates gedenken, welches bei Anwendung von Pyridin erhalten wurde. Da das Pyridin in Wasser sehr leicht löslich ist, so eignet es sich ganz besonders, um den Einfluss einer inactiven Substanz bis in die höchsten Concentrationen zu verfolgen. Es wurden zwei Reihen von Versuchen angestellt, die eine mit Lösungen von 10 pCt. Weinsäuregehalt, die andere mit Lösungen, welche ca. 5 pCt. Weinsäure enthielten:

I. Versuchsreihe.

4 g Weinsäure enthalten in	In 100 cm³ Lösung Weinsäure g	Pyridin cm³	α_D^{20} für l = 2 dm	$[\alpha]_D$
40 cm³ Wasser	10	—	+ 2.624	13.12
38.4 » » + 1.6 cm³ Pyridin	10	4	+ 4.970	24.85
20 » » + 20 » »	10	50	+ 10.056	50.28

II. Versuchsreihe.

1.946 g Weinsäure enthalten in	In 100 cm³ Lösung Weinsäure g	Pyridin cm³	α_D^{20} für l = 2 dm	$[\alpha]_D$
40 cm³ Wasser	4.8662	0	+ 1.402	14.405
30 » » + 10 cm³ Pyridin	4.8662	25	+ 4.466	45.888
20 » » + 20 » »	4.8662	50	+ 4.764	48.950
18 » » + 22 » »	4.8662	55	+ 4.816	49.484
16 » » + 24 » »	4.8662	60	+ 4.707	48.364
10 » » + 30 » »	4.8662	75	+ 4.066	41.778
0 » » + 40 » »	4.8662	100	+ 1.845	18.957

In beiden Reihen ist die durch die Gegenwart von Pyridin hervorgerufene Erhöhung der Rotation der Weinsäure deutlich ausgeprägt. Aus der zweiten Versuchsreihe ergiebt sich aber noch das bemerkenswerthe Resultat, dass das Drehungsvermögen im 1. Intervall (d. i. bis zu 25 pCt. Pyridingehalt) am bedeutendsten zunimmt, dass dann weiter eine geringere Zunahme erfolgt, bis die Lösung etwa 55 pCt. Pyridin enthält. Bei dieser Concentration ungefähr ist das Maximum der Erhöhung erreicht und von da ab findet wieder eine Abnahme des Drehungsvermögens statt, jedoch so, dass auch die Lösung von Weinsäure in reinem Pyridin noch immer eine deutliche Rechtsdrehung zeigt.

Aehnliche Verhältnisse hat Th. Thomson[1]) gefunden, als er Weinsäure mit Natronlauge neutralisirte. Er constatirte, dass das Drehungsvermögen, nachdem es ein Maximum erreicht, bei weiterem Zusatz von Natronlauge wieder abnehme, und zwar so erheblich, dass Lösungen, welche 4—6 pCt. Weinsäure und bis 39 Moleküle Natronlauge enthielten, bereits Linksdrehung zeigten.

Ueberblickt man die bisher gewonnenen Resultate, so lässt sich unschwer erkennen, dass alle jene Substanzen, welche basischer Natur sind und mit Weinsäure leicht Salze geben, die Drehung derselben erhöhen. Der Einfluss, welchen dieselben üben, könnte somit auf Salzbildung zurückgeführt werden. In allen anderen Fällen bedingen die zugefügten optisch inactiven Substanzen eine Herabminderung der Drehung, die in einzelnen Fällen bis zum Verschwinden der Drehung, ja selbst bis zu einer Umkehrung der Rotationsrichtung fortschreitet. Wenn nun auch für einige dieser Substanzen die Möglichkeit einer Verbindung mit Weinsäure zugegeben werden soll, so ist eine solche nach dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse doch bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen ausgeschlossen. Aber gerade diese sind es, welche die erheblichste Linksdrehung der Weinsäure herbeiführen. Ich habe nun in einer früheren Abhandlung[2]) bereits angedeutet, dass innerhalb homologer Reihen der Grad der Herabminderung der Drehung der Weinsäure bis zu einer gewissen Grenze von dem Moleculargewicht der einwirkenden Substanz abhängig ist.

Die im Vorhergehenden erörterten Thatsachen bieten eine Bestätigung dieser Vermuthung, denn es ergiebt sich ganz deutlich, dass der die Linksdrehung bewirkende Einfluss der aromatischen Kohlenwasserstoffe mit dem Moleculargewicht derselben zunimmt und es scheint also, dass es sich bei dem ganzen Vorgang um eine Massenwirkung der Moleküle handelt.

Einer derartigen Anschauung haben bereits Landolt[3]) und van't Hoff[4]) bei Besprechung der Ursachen der Veränderung des Rotationsvermögens Ausdruck verliehen und auf Grund meiner früheren Erörterungen[5]) wird man vielleicht eine Vorstellung gewinnen können, wie die Gegenwart inactiver, zu Folge ihrer Masse kräftig anziehend wirkender Moleküle die Structur gleichzeitig vorhandener activer Moleküle zu ändern vermag, so dass es dadurch zu einem Wechsel in der Rotationsrichtung kommen kann.

---

[1]) Journ. für prakt. Chem. 34, (N. F.), 81 und 35, 145.

[2]) Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie der Wissenschaften zu Wien, Bd. XCVII, pag. 471, 476 und 478.

[3]) Optisches Drehungsvermögen 1879, pag. 59.

[4]) Etudes de dynamique chimique, pag. 34—42.

[5]) Diese Berichte XX, 1843.

In jenen Fällen, wo die Aenderung des Rotationsvermögens der Weinsäure bis zu einem Maximum fortschreitet, um von da ab wieder eine Umkehrung zu erfahren (wie bei Gegenwart von Pyridin und von Natronlauge) könnte man annehmen, dass bis zu dieser Grenze noch Salzbildung erfolgt ist, dann aber die Wirkung der freien inactiven Moleküle auf das gebildete Salz in dem früher angedeuteten Sinne zur Geltung kommt.

Czernowitz, im November 1888.

---

2. Gerhard Krüss und F. W. Schmidt: Untersuchung über das Kobalt und Nickel.

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

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

Nach Clemens Zimmermann's eingehenden Untersuchungen über Kobalt und Nickel[1]) kommen diesen Elementen verschieden grosse Atomgewichte, die Werthe Co = 58.74 und Ni = 58.56, zu; es steht dieses in vollkommener Uebereinstimmung mit dem in der Classification der Elemente von D. Mendelejew und Lothar Meyer entwickelten Grundgedanken, dass die Eigenschaften der Elemente periodische Functionen ihrer Atomgewichte sind.

Gegen dieses Prinzip sprachen bis dahin die Resultate der von W. J. Rusell[2]) und Clemens Winkler[3]) ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen von Kobalt und Nickel, welche für beide Elemente gleiche Werthe ergeben und wegen der grossen und guten Uebereinstimmung der einzelnen Versuche bis auf Zimmermann's Untersuchungen Zutrauen gefunden hatten[4]).

Die Winkler'sche Methode besteht darin, dass man Goldchlorid- oder besser Natriumgoldchloridlösung durch gewogene Mengen von Kobalt, beziehungsweise Nickel, in Gold und die Halogenverbindungen dieser beiden Elemente umsetzt und so die Atomgewichte derselben

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 232, 324.

[2]) Journ. of the Chemical Society [2] 1, 51 und 61; [2] 7, 494; Chem. News 20, 20; Ann. Chem. Pharm. 126, 330—335.

[3]) Zeitschr. für anal. Chem. 6, 22.

[4]) Siehe die Lehrbücher von Roscoë und Schorlemmer, Gmelin-Kraut, V. v. Richter, Ausgaben vor 1886.

auf das des Goldes bezieht. Diese Beziehung versprach jetzt bessere Werthe zu liefern, nachdem das Atomgewicht des Goldes vor einiger Zeit durch Untersuchungen von G. Krüss [1]) genauer bestimmt worden war. Wir stellten es uns deshalb zur Aufgabe, unter Benutzung des von Cl. Zimmermann bei seinen Untersuchungen über Kobalt und Nickel verwandten reinsten Atomgewichtsmateriales [2]), sowie des Goldes, welches von dem Einen von uns zur Ermittelung des Goldatomgewichtes nach früher mitgetheilten Methoden [3]) gereinigt war, die fast gleichen Atomgewichte von Kobalt und Nickel nach Cl. Winkler's Methode neu zu bestimmen. Erhielt man auch auf diesem Wege die Zimmermann'schen Werthe, so war dieses ein Beleg für die Zuverlässigkeit derselben, sowie zugleich für diejenige des Goldatomgewichtes 196.64 [4]).

Trotz zahlreicher Versuche gelang es uns nun, weder die Werthe 58.74 für Kobalt und 58.56 für Nickel, noch Winkler's für beide Elemente fast gleichen Atomgewichte zu bestätigen; wir wurden durch diese Versuche jedoch zu folgenden eigenthümlichen Beobachtungen geführt.

Zunächst zeigte sich, dass es nicht möglich ist, aus einer neutralen Goldchloridlösung [5]) durch Kobalt- oder Nickelmetall eine äquivalente Menge absolut reinen Goldes quantitativ auszufällen, da durch Polarisationserscheinung umgekehrt aus der entstandenen Kobalt- bezw. Nickelchlorürlösung minimale Mengen von Kobalt bezw. Nickel gefällt und so dem Golde beigemengt bleiben. Um die in Reaction getretenen Metallmengen zu bestimmen, wurde das niedergeschlagene Gold nach dem vollständigem Waschen, Trocknen und Glühen gewogen, hierauf in Königswasser wieder gelöst und nach Verdampfung der überschüssigen Säure das in Lösung befindliche Gold mit schwefliger Säure gefällt. Das jetzt erhaltene Gewicht des Goldes war merklich geringer als das erste und es wurde die Differenz beider Werthe vom Gewicht des ursprünglich angewandten Kobalt- bezw. Nickelmetalles in Abzug gebracht.

Trotz Einhaltung dieser Vorsichtsmaassregeln wurden zu schwankende Resultate erhalten, als dass die Differenzen derselben von gewöhnlichen analytischen Fehlern hätten herrühren können. Es galt

[1]) Ann. Chem. Pharm. 238, 241.

[2]) Dasselbe war uns freundlichst aus den nachgelassenen Präparaten des leider so früh Verstorbenen überlassen worden.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 238, 42.

[4]) Nach G. Krüss, Ann. Chem. Pharm. 238, 273.

[5]) Die Lösung enthielt mehr Gold, als der angewandten Menge von Kobalt oder Nickel entsprach; Cl. Winkler verwandte zu seinen Versuchen eine Lösung von Natriumaurichlorid.

deshalb die Lösungen bezw. Waschwässer der Goldniederschläge genau zu untersuchen, ob sich etwa geringe Mengen des zu bestimmenden Goldes, Kobalts oder Nickels der Wägung entzogen hätten.

Da trat beim Auswaschen des Goldes, nachdem aus einer Lösung des durch Kobalt gefällten Metalles das Gold mittelst schwefliger Säure abgeschieden war, folgende Erscheinung auf: Die rothe Farbe des ablaufenden Filtrates, welche von Kobaltchlorür herrührte, verblasste allmählich, schlug dann in eine schwach grünliche Nüance um, welche übrigens kaum bemerkbar war. Dieser Theil des Waschwassers wurde wegen seiner eigenthümlichen Färbung für sich gesammelt, in einer Platinschaale verdampft und hinterliess nach dem Glühen einen geringen Rückstand, welcher sich in concentrirter Salzsäure beim Erwärmen mit schön grüner Farbe löste; nach dem Erkalten war die Flüssigkeit wieder fast vollständig farblos geworden.

Bei Atomgewichtsbestimmungen des Nickels stellte sich beim Auswaschen des mit schwefliger Säure gefällten Goldes die analoge Erscheinung ein; auch hier wurde nach dem Eindampfen der letzten Waschwässer und Aufnehmen mit Salzsäure eine Chloridlösung erhalten, in welcher nicht sofort Nickelchlorid oder sonst eine bekannte Verbindung nachgewiesen werden konnte. Leider war die Menge des auf diesem Wege erhaltenen Chlorides ausserordentlich gering, das Verhalten der Lösung jedoch in analytischer Beziehung so eigenartig, dass wir die verschiedensten Versuche anstellten, um zu etwas beträchtlicheren Mengen des entsprechenden Oxydes zu gelangen.

Zunächst behandelten wir Nickelsulfid, welches aus gewöhnlichem Nickelsulfat dargestellt war, mit Schwefelammonium und erhielten jene bekannte braun gefärbte Lösung, welche einen Theil des Sulfides gelöst enthielt. Es wurde decantirt, der ungelöst gebliebene Theil des Niederschlages mit gelbem Schwefelammonium behandelt, abermals decantirt und die Behandlung mit Schwefelammon so lange wiederholt, bis nach wochenlangem Stehen von der geringen Menge des übriggebliebenen Niederschlages nichts mehr mit brauner Farbe in Lösung ging und diese hellgelb blieb. In diesem Rückstande zeigte sich die Menge des fraglichen Oxydes weit beträchtlicher, als im ursprünglichen Nickelsalz.

Ebenso konnte das betreffende Chlorid in Mutterlaugen angereichert werden, als wir durch Krystallisation der Lösungen von äquivalenten Mengen Sublimat und Kobalt-, bezw. Nickel-Chlorür versuchten die Metalldoppelsalze Quecksilberkobalt- und Quecksilbernickel-Chlorid zu erhalten. Nach verschiedenen anderen Methoden gelangten wir zu ähnlichen Resultaten und schliesslich durch die Beobachtung, dass das gesuchte Oxyd in schmelzendem Alkali löslich, Kobalt- und Nickel-Oxyde hierin unlöslich sind, zu reinem Oxyd.

Ueber diese Versuche soll in Bälde ausführlich berichtet werden, zunächst möchten wir über die Eigenschaften des aus gewöhnlichen Kobalt- wie Nickelsalzen gewonnenen Oxydes [1]) Folgendes mittheilen.

Die saure Chloridlösung ist durch Schwefelwasserstoff nicht fällbar, wohl aber die neutrale Lösung durch Schwefelammonium; das ausfallende Sulfid ist schwärzlich gefärbt. Durch Ammoniak wird die neutrale Chloridlösung in höchst voluminösen, weissen Flocken gefällt, welche dem Zink-, oder Aluminiumhydroxyd gleichen. Ein Ueberschuss von Ammoniak löst den Niederschlag nicht wieder auf.

Kalilauge ($^1/_2$ Normallösung) fällt ebenfalls schneeweisses Hydroxyd, welches auch durch grossen Ueberschuss des Fällungsmittels nicht wieder in Lösung gebracht werden konnte. Es unterscheidet sich hierdurch von der Thonerde, von welcher nicht die geringsten Mengen im vorliegenden Oxyd nachweisbar waren. Dasselbe lieferte nach dem Befeuchten mit Kobaltsolution und Glühen nicht Thénard's Blau, sondern färbte sich nur schwach hellbraun. Ferner ist zu bemerken, dass das lange Zeit über dem Gebläse stark geglühte Oxyd ein weisses feines Pulver bildet, welches sich in der Kälte in 27 procentiger Salzsäure vollständig und leicht auflöst. Die stark saure Chloridlösung besass wiederum jene eigenartig grüngelbliche Färbung, durch welche wir auf das Chlorid überhaupt aufmerksam geworden waren. In vollständig trockenem und säurefreiem Zustande ist das Chlorid weiss und liefert mit Wasser eine farblose Lösung. Bläst man Salzsäuredampf auf das weisse Chlorid, so färbt es sich grünlich und man erhält wieder eine gefärbte Lösung beim Aufnehmen mit Wasser.

Das Oxyd verhält sich im Wasserstoffstrome anders als Kobalt- und Nickeloxyde, indem es selbst bei heftigstem Glühen einer Wasserstoffatmosphäre sein Gewicht nicht verändert. Wir konnten jedoch auf elektrolytischem Wege aus wässriger Chloridlösung das dem weissen Oxyd entsprechende Metall abscheiden. Ebenso wurde dasselbe durch Reduction von Chlorid, welches zuvor im Kohlensäurestrom getrocknet war, mittelst Wasserstoff bei Rothglühhitze erhalten. Das Metall ist schwarz, in dünner Schicht braunschwarz, löst sich leicht in Säuren, falls es in der Kälte durch Elektrolyse abgeschieden ist, bedeutend schwieriger, wenn es im Wasserstoffstrom bis zur Roth-, oder Weissgluth erhitzt worden war.

Mit dem weiteren Studium dieser Körper, sowie der Kobalt- und Nickelverbindungen sind wir beschäftigt und werden in Kürze weitere Mittheilungen hierüber machen. Zur Zeit enthalten wir uns mit

---

[1]) Aus 50 g Nickeloxyd konnten ungefähr 1 g weisses Oxyd gewonnen werden.

Absicht jeder Speculation über eventuelles Aequivalent- und Atomgewicht des Kobalt und Nickels, sowie des dem weissen Oxyd entsprechenden Metalles, bitten jedoch uns dieses Arbeitsgebiet auf kurze Zeit überlassen zu wollen.

---

3. W. Palmaer: Ueber die Iridiumammoniakverbindungen.

[Vorläufige Mittheilung.]

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

Wenn kochendes, kaustisches Ammon auf Iridiumtrichlorid [1]), Iridiumtetrachlorid oder auf die Doppelsalze der genannten Chloride mit Chlorkalium einwirkt, so entstehen gleichzeitig drei ammoniakhaltige Chloride, welche durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser getrennt werden. Diese enthalten alle dreiwerthiges Iridium; die Salze von vierwerthigem Iridium scheinen überhaupt nicht mit Ammon verbunden werden zu können. Wirkt Ammon z. B. auf Iridiumtetrachlorid ein, so tritt sogleich — wie schon Claus [2]) bemerkt hat — ein Farbenwechsel ein, indem die tief rothbraune Flüssigkeit olivengrün wird; dies beruht darauf, dass das Tetrachlorid zu Trichlorid, und zwar unter Bildung von Ammoniumhypochlorit, reducirt wird.

Bei den Analysen wurde der Iridiumgehalt dadurch bestimmt, dass die Verbindung in Wasserstoff geglüht wurde, wonach der Wasserstoff durch Kohlensäure verdrängt und das zurückbleibende Metall gewogen wurde. Die Stickstoffbestimmung geschah nach Dumas' Methode. Durch Glühen des Salzes mit Soda u. s. w. wurde das Chlor bestimmt; beim Schmelzen mit Soda bildet sich blaues Iridiumoxyd (Ir_2O_3), welches oft reducirt und dann gewogen wurde. Der Schwefel in den Sulfaten wurde in gewöhnlicher Weise bestimmt.

Das schwerlöslichste Chlorid bildet mikroskopische, quadratische Tafeln von Orangenfarbe, die in Wasser wenig löslich sind. Beim Glühen entweichen Salmiak, Chlorwasserstoff und Iridium bleibt zurück. Das zwischen Fliesspapier ausgepresste Salz verlor beim Erhitzen bei 100° im Mittel 0.89 pCt. und die Anlysen ergaben:

				Mittel
Ir	54.33	54.65	54.65	54.54 pCt.
N	11.91	12.19	—	12.05 »
Cl	29.98	29.94	—	29.96 »

[1]) Unter Iridiumtrichlorid, $IrCl_3$, verstehe ich das gewöhnlich so genannte Iridiumsesquichlorid, Ir_2Cl_6.

[2]) Beiträge zur Chemie der Platinmetalle, Dorpat 1854.

Das Atomverhältniss ist:

$$Ir : N : Cl = 1 : 3.04 : 2.99.$$

Die Formel $Ir(NH_3)_3Cl_3$ fordert:

Ir	55.06 pCt.
N	11.98 »
Cl	30.38 »

Der kleine Verlust rührt wahrscheinlich von einem Gehalt an Wasser her, welches nicht bei 100° entfernt werden kann.

Dieser Körper wird von concentrirter Schwefelsäure auch beim Erhitzen bis weisse Dämpfe entweichen, nicht angegriffen.

Chloropurpureoiridiumchlorid, $Ir(NH_3)_5Cl_3$, bildet tief weinrothe, octaëderähnliche Krystalle, die in heissem Wasser ziemlich leicht löslich sind. Beim Glühen zerfällt es in Ammoniak, Salmiak und Iridium. Das zwischen Fliesspapier gepresste Salz verliert auch beim Erhitzen auf 200° nur ein wenig hygroskopisches Wasser. Die Analyse ergab:

	Gefunden		Berechnet
Ir	50.17	50.13	50.17 pCt.
N	18.33		18.22 »
Cl	27.37		27.70 »

Die Krystalle sind von Hrn. Prof. W. C. Brögger — im Mineralogischen Institut der Stockholmer Hochschule — gütigst gemessen worden; vorläufig wird mitgetheilt, dass die Krystalle dem rhombischen Systeme angehören und das Axenverhältniss $a : b : c = 0.9844 : 1 : 1.5512$ zeigen und also mit den entsprechenden Verbindungen von Kobalt und Rhodium[1]) vollständig isomorph sind.

Chloropurpureoiridiumsulfat, $Ir(NH_3)_5ClSO_4 + 2H_2O$. Das Chlorochlorid wurde mit concentrirter Schwefelsäure zerrieben, die Masse in Wasser gelöst, mit Alkohol gefällt und aus Wasser umkrystallisirt. Die Lösung setzte bis 3 cm lange, hell weingelbe Prismen ab, die nach den Messungen von Prof. Brögger dem monosymmetrischen Systeme zugehören. Das Salz verliert bei 100° oder über Schwefelsäure 2 Moleküle Wasser.

Analyse:

	Gefunden		Berechnet
H_2O	7.83	7.98	8.08 pCt.
Ir	47.03		47.09 »
N	17.59		17.09 »
Cl	8.77		8.67 »
S	7.56		7.81 »

[1]) Jörgensen, Beiträge zur Chemie der Rhodiumammoniakverbindungen, Journ. für prakt. Chem. 185, 433.

Chloropurpureoiridiumnitrat, $Ir(NH_3)_5Cl(NO_3)_2$, wird erhalten, wenn das Sulfat mit einer berechneten Menge Baryumnitrat zersetzt wird. Hellgelbe, sternförmige Krystallaggregate. Das Salz ist wasserfrei.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
Ir	43.92	44.11 pCt.
N	22.66	22.40 »
Cl	8.29	8.11 »

Das leichtlöslichste Chlorid ist in Wasser sehr leicht löslich und wird durch Umkrystallisiren aus 40procentigem Weingeist gereinigt. Es bildet weiche, gelbe Nadeln. Beim Glühen wird es in Ammoniak, Salmiak und Metall zersetzt. Das zwischen Fliesspapier gepresste Salz verlor über Schwefelsäure oder bei 100° im Mittel 2.22 pCt. Wasser. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes ergab:

			Mittel
Ir	51.11	50.64	50.88 pCt.
N	15.38	15.47	15.42 »
Cl	27.55		— »

Das Atomverhältniss ist:

$$Ir : N : Cl = 1 : 4.15 : 2.96.$$

Hieraus geht unzweideutig hervor, dass der Körper ein Tetraamin ist. Die Formel $Ir(NH_3)_4Cl_3$ fordert aber:

Ir	52.52 pCt.
N	15.24 »
Cl	28.98 »

Ein Sulfat wird erhalten, wenn man das Chlorid mit concentrirter Schwefelsäure zerreibt. Es krystallisirt in kurzen, gelben Prismen mit sehr krummen Flächen. Eine Analyse des bei 100° getrockneten Salzes ergab:

Ir	48.40 pCt.
S	4.25 »
Cl	17.35 »

Das Atomverhältniss ist:

$$Ir : S : Cl = 1 : 0.53 : 1.95,$$

woraus hervorgeht, dass nur ein Drittel des Chlors in dem Chloride gegen SO_4 ausgetauscht ist. Die Formel $(Ir(NH_3)_4Cl_2)_2SO_4 + 2H_2O$ fordert:

Ir 48.49, S 4.02, Cl 17.84 pCt.

Die Untersuchung der Iridiumammoniakverbindungen wird fortgesetzt.

Skoblikoff[1]) beschreibt ammoniakalische Verbindungen des zwei- und vierwerthigen Iridiums. In einer folgenden Mittheilung hoffe ich in eine nähere Kritik seiner Angaben eingehen zu können; hier will ich nur hervorheben, dass sein Ausgangsmaterial — »Iridiumchlorür« ($IrCl_2$) — ausser von ihm nur von Berzelius erwähnt wird und niemals analysirt worden ist.

Upsala, im December 1888. Universitäts-Laboratorium.

---

4. Lothar Meyer: Ueber Nitrirung.

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

Aus einer an anderem Orte[2]) veröffentlichten Arbeit über die Nitrirung des Benzoles, welche, im Anschluss an die Untersuchung von Spindler[3]), zwei meiner Schüler, die HH. Julius Giersbach und Arthur Kessler ausgeführt haben, erlaube ich mir der Gesellschaft einige Mittheilungen zu machen.

Es wurde zu diesen Untersuchungen das Benzol gewählt, weil bei seiner Nitrirung am wenigsten Nebenwirkungen zu befürchten waren und leicht ganz vermieden werden konnten. Das Verfahren wurde im Einzelnen, je nach den Zwecken abgeändert; stets aber der Umsatz durch Titrirung des nach bestimmter Zeit noch übrigen Restes der genau bekannten angewandten Menge Salpetersäure bestimmt.

Der aus der Laboratoriumspraxis längst qualitativ bekannte Einfluss der Concentration, also des Wassergehaltes der Salpetersäure, der hemmende Einfluss der Nitrirungsproducte, des Nitrobenzols und des Wassers, der Einfluss der Quantität der wirksamen Stoffe und des Wärmegrades wurden messend verfolgt und zum Theil graphisch dargestellt. Indem ich bezüglich der Einzelheiten auf die ausführliche Abhandlung verweise, beschränke ich mich hier auf die Hervorhebung der wichtigsten Ergebnisse.

Die Nitrirung des Benzoles stimmt darin mit vielen anderen chemischen Umsetzungen überein, dass sie im Anfange sehr rasch verläuft, sich aber bedeutend verlangsamt in dem Maasse, wie sich die Producte des Umsatzes in der Mischung anhäufen, indem letztere verzögernd wirken. Die Nitrirung weicht aber darin von den meisten anderen Vorgängen sehr wesentlich ab, dass zwar der eine der wirksamen Stoffe, die Salpetersäure, beschleunigend, der andere

---

[1]) Ueber einige neue Verbindungen des Iridiums. Journ. f. prakt. Chem. 58, 31.

[2]) Zeitschrift für physikalische Chemie II, Jahrg. 1888, 676.

[3]) Diese Berichte XVIa, 1253; Ann. Chem. 224, 283.

dagegen, das Benzol, verzögernd wirkt, auch wenn er nicht im Ueberschuss, sondern sogar, wenn er in unzureichender Menge vorhanden ist. Bei 3° C. lieferten:

100	HNO_3	+ 100	C_6H_6	in	15 Minuten	17.0	$C_6H_5NO_2$
100	»	+ 200	»	»	15 »	13.0	»
100	»	+ 300	»	»	15 »	10.02	»
100	»	+ 500	»	»	15 »	6.4	»
100	»	+ 700	»	»	15 »	3.6	»

Da man mit weniger als der äquivalenten Menge Benzol die völlig wasserfreie Säure nicht rasch mischen kann ohne Oxydation zu bewirken, so wurde zur Mässigung der Reaction Nitrobenzol zugesetzt. Bei 3° C. und bei Gegenwart von 100 Moleculargewichten $C_6H_5NO_2$ lieferten so:

100	HNO_3	+ 5	C_6H_6	in	15′:	4.4	$C_6H_5NO_2$
100	»	+ 10	»	»	15′:	3.6	»
100	»	+ 20	»	»	15′:	3.2	»
100	»	+ 40	»	»	15′:	2.8	»
100	»	+ 60	»	»	15′:	2.4	»
100	»	+ 100	»	»	15′:	2.2	»

Mit einer gegebenen Quantität Salpetersäure wird also in der ersten Zeit der Einwirkung, so lange überhaupt noch Benzol vorhanden ist, um so mehr Nitrobenzol erhalten, je weniger Benzol zugegen ist.

Dies entspricht der Laboratoriumspraxis, nach welcher man das Benzol in überschüssige Salpetersäure einlaufen lässt und dadurch eine fast momentane, so gut wie vollständige Nitrirung bewirkt. Es rechtfertigen dieselben Beobachtungen aber auch das Verfahren der Fabriken, welche bekanntlich die Säure in das Benzol fliessen lassen, weil dabei viel weniger Gefahr einer zu heftigen Einwirkung vorhanden ist, da der Benzolüberschuss mässigend wirkt.

Versetzte man ein Gemisch aus 100 Mol.-Gew. Benzol, C_6H_6, und 100 Mol.-Gew. Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$, mit veränderlichen Säuremengen, so wurden, ebenfalls bei 3° C., in 15 Minuten erhalten:

HNO_3		C_6H_6	$C_6H_5NO_2$ = pCt. B	pCt. B ber.	pCt. S	pCt. S ber.
50	+	100	0.35	—	0.7	—
100	+	100	2.2	2.2	2.2	2.2
150	+	100	7.3	7.2	4.9	4.7
200	+	100	14.1	14.6	7.0	7.3
250	+	100	24.5	24.6	9.8	9.8
300	+	100	36.6	36.6	12.2	12.4
350	+	100	52.5	52.3	15.0	14.9
400	+	100	70.0	70.0	17.5	17.5
450	+	100	89.6	90.2	19.9	20.0

Aus diesen Zahlen ist der ausserordentlich stark beschleunigende Einfluss der Salpetersäure sehr deutlich ersichtlich. Da die Menge des Benzoles ungeändert blieb, so stellt die Anzahl der entstandenen Nitrobenzoläquivalente zugleich den als Procent B bezeichneten procentischen Umsatz des Benzoles dar. Der Procentumsatz der Säure ist unter pCt. S aufgeführt; er steigt mit der Menge der Säure, und zwar von der den angewandten 100 Aequivalent Benzol äquivalenten Menge von 100 Aequivalent Säure ab nahezu proportional der Quantität derselben, für je 50 Aequivalent Säure im Mittel um 2.55 pCt. Unter pCt. S ber. ist der unter Annahme vollständiger Proportionalität berechnete Umsatz verzeichnet, welcher innerhalb der Fehlergrenzen mit dem beobachteten gut übereinstimmt.

Mit dem Ueberschuss der Säure wächst also der Umsatz erstens, weil mehr Säure da ist, und zweitens, weil von derselben ein grösserer Procentsatz nitrirend wirkt. Da letzterer der Masse der Säure proportional zunimmt, so wächst die Nitrirung proportional dem Quadrate der zugesetzten Säure. Unter pCt. B ber. ist in der Tafel der Umsatz des Benzoles unter der Annahme berechnet, dass diese Proportionalität genau zutreffe, das gebildete Nitrobenzol dargestellt werde durch den Ausdruck:

$$N = 5.1\left(\frac{S}{B}\right)^2 - 2\cdot 9\frac{S}{B},$$

wo S und B die Anzahl der angewandten Säure- und Benzoläquivalente bedeuten.

Dass demnach die Nitrirung im Anfange dem Quadrate der vorhandenen Säuremenge und nicht dieser selbst proportional ist, dürfte am einfachsten in folgender Weise gedeutet werden. Wirken zwei Stoffe auf einander, so ist in der Regel die Wirkung der Masse jedes einzelnen von ihnen proportional, also, wenn diese Massen a und b sind, proportional $a \cdot b$. Nimmt man $a = b$, so wird $a \cdot b = a^2$, und dieser Grösse bleibt die Wirkung auch dann proportional, wenn die beiden Stoffe identisch sind, d. h. wenn ein Umsatz zwischen je zwei Molekeln eines und desselben Stoffes stattfindet. Dies ist demnach bei der Nitrirung wahrscheinlich der Fall, indem sie nicht nach der gewöhnlich angenommenen Gleichung:

$$C_6H_6 + HNO_3 = C_6H_5NO_2 + H_2O$$

erfolgt, sondern sich zunächst aus zwei Molekeln Salpetersäure Anhydrid und Wasser bilden muss:

$$HNO_3 + HNO_3 = N_2O_5 + H_2O$$

und erst das Anhydrid nitrirend wirkt:

$$C_6H_6 + N_2O_5 = C_6H_5NO_2 + HNO_3.$$

Die im Anfange der Reaction dem Quadrate der zugesetzten Salpetersäure proportionale Wirkung nimmt sehr bald stark ab, indem

sie durch die Producte der Nitrirung gehemmt wird. Diese hemmende Wirkung derselben kann selbstverständlich nicht die gleiche sein wie bei umkehrbaren Reactionen, wo sie den Umsatz in entgegensetzter Richtung bewirken; denn Wasser und Nitrobenzol vermögen nicht, Benzol und Salpetersäure zurückzubilden. Die Hemmung ist wahrscheinlich grossentheils Folge der Verdünnung der Säure, doch zeigt sich in ihr auch ein specifischer Einfluss der stofflichen Natur der verdünnenden Substanz.

Nitrobenzol wirkt erheblich stärker hemmend als Benzol und auch stärker als eine äquivalente Menge Wasser, während ein dem seinen gleiches Volumen Wasser sehr viel mehr die Reaction verzögert.

Die Wirkung des Wassers lässt sich nicht weit verfolgen, weil mit seiner Zunahme bald eine Trennung in zwei Schichten erfolgt, die sich indess durch Zusatz von Nitrobenzol bis zu einer gewissen Grenze hinausschieben lässt. Aber auch ohne diese Trennung hört die Nitrirung beinahe ganz auf, sobald eine der noch übrigen Säure äquivalente Menge Wasser entstanden oder zugesetzt ist. Es geht daher auch die Wirkung ganz wasserfreier Säure nicht weiter, als bis die Hälfte zur Nitrirung verbraucht, und dadurch die andere Hälfte mit einem Aequivalent Wasser verdünnt ist. Es sind daher zur Nitrirung des Benzoles mindestens zwei Aequivalente Säure erforderlich:

$$C_6H_6 + 2HNO_3 = C_6H_5NO_2 + H_2O + HNO_3$$

oder ein entsprechender Zusatz von Schwefelsäure, wie aus der Praxis längst bekannt ist. Wenn man aber im Laboratorium gewöhnlich einen noch grösseren Ueberschuss an Salpetersäure anwendet, so ist dies ein Luxus, durch den nur etwas Zeit erspart wird. Ist aber die Salpetersäure wasserhaltig, so wirkt sie schwächer nicht nur entsprechend ihrem Mindergehalte, sondern auch, weil das Wasser einen ihm äquivalenten Theil der Säure unwirksam macht. Von einer 95procentigen Säure z. B. werden durch die 5 pCt. Wasser, welche sie enthält,

$$5 \cdot \frac{HNO_3}{H_2O} = 5 \cdot \frac{63}{18} = 17.5 \text{ pCt.}$$

der Säure unwirksam, so dass nur 77.5 pCt. übrig bleiben, von denen aber wiederum die Hälfte durch das entstehende Wasser ausser Wirkung gesetzt wird. Zur Bildung von Nitrobenzol dienen von 100 Theilen 95procentiger Säure nur 39 Theile, durch welche 48 Gewichts-Theile Benzol nitrirt werden, während von 100 Theilen wasserfreier Säure, Salpetersäure, 50 Theile wirken und 62 Theile Benzol zu nitriren vermögen. Ein Unterschied von 5 pCt. im Gehalte der Säure erzeugt also hier einen solchen von reichlich 25 pCt. in der Ausbeute. Diesem Ausfalle wird in der Technik bekanntlich durch einen entsprechenden Zusatz von Schwefelsäure begegnet.

Das Ende der Reaction, bis zu welchem die Nitrirung fortschreitet, wird bei Anwendung der richtigen Menge der concentrirten Säure selbst in der Kälte sehr schnell erreicht; doch ist es für die volle Ausbeute immerhin vortheilhaft, die Mischung einige Stunden stehen zu lassen. Ist die Säure nicht ganz wasserfrei, oder wurde ein Ueberschuss von Benzol oder von Nitrobenzol zugesetzt, so erfordert die Vollendung des Umsatzes Stunden und Tage. Immer aber ist der Verlauf im Anfange rascher und verlangsamt sich mehr und mehr, bis er fast unmerklich wird. So war z. B. in einem Gemische aus gleichen Moleculargewichten Salpetersäure (HNO_3), Benzol (C_6H_6) und Nitrobenzol bei einer mittleren Temperatur von 18° C. der Umsatz erst nach drei Tagen (71 Stunden) bis zu dem Endzustande gediehen, in welchem 50 pCt. des Benzoles nitrirt sind, von wo ab nur noch eine sehr geringe Wirkung weiter geht. Mischt man mit 100 HNO_3 und 100 $C_6H_5NO_2$ nur 25, 50 oder C_6H_6, so ist der Verlauf anfangs rascher, verlangsamt sich aber in dem Maasse, wie das Benzol zu fehlen beginnt, so dass nach etwa einem Tage in allen Mischungen etwa 35—40 $C_6H_5NO_2$ neu gebildet sind. Wendet man 150 C_6H_5 an, so ist umgekehrt der Verlauf anfangs langsamer später aber rascher als bei Anwendung geringerer Mengen. So wurden z. B. von 25, 50, 75, 100 und 150 Benzol (B), die mit 100 HNO_3 und 100 $C_6H_5NO_2$ gemischt waren, in den in der ersten Spalte nachstehender Tafel angegebenen Stunden nachstehende Mengen Säure umgesetzt:

n. Stund.	25 B	50 B	75 B	100 B	150 B
0.5	25.0	—	—	—	—
0.75	—	22.9	20.6	—	—
1.00	—	—	—	20.6	16.4
1.5	—	26.5	24.3	—	—
2.00	28.6	—	—	—	—
2.5	—	—	—	26.5	21.5
7.5	32:7	35.3	33.9	33.5	29.5
22.5	36.2	40.3	39.9	40.8	37.1
48.00	39.2	44.0	44.1	46.9	44.5
71.00	41.0	46.5	47.0	50.6	48.3

Bei Anwendung von nur 25 Molekeln Benzol waren diese schon nach einer halben Stunde vollständig in Nitrobenzol umgewandelt, und es begann die Bildung von Dinitrobenzol, dessen Gegenwart nachgewiesen wurde. Die ganz wasserfreie Salpetersäure vermag also auch ohne Zusatz von Schwefelsäure das Benzol zweifach zu nitriren, wenn sie im grossen Ueberschuss angewandt wird. Diese Reaction verläuft aber langsamer als die einfache Nitrirung. In den übrigen Mischungen geht der Umsatz zunächst um so schneller, je weniger

Benzol vorhanden ist; die Unterschiede gleichen sich aber mehr und mehr aus, je mehr sich der Process der Grenze nähert, bei welcher die Hälfte der Salpetersäure verbraucht ist.

Den Einfluss aller bei der Nitrirung ins Spiel kommenden Factoren in eine einzige Differentialgleichung zusammen zu fassen ist bis jetzt nicht gelungen; doch lässt die grosse Gleichförmigkeit der den Verlauf darstellenden Curven vermuthen, dass eine solche Gleichung aufzufinden sein wird.

---

5. Lothar Meyer: Ueber Salpetersäureanhydrid.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

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

Die ganz wasserfreie, nach der Formel HNO_3 zusammengesetzte Salpetersäure, welche zu den in vorstehender Abhandlung besprochenen Versuchen erforderlich war, wurde durch Versetzen der stärksten durch Destillation mit Schwefelsäure darstellbaren Säure mit Anhydrid bereitet, und zwar in der Art, dass zunächst eine etwas zu starke Lösung hergestellt, titrirt und mit der erforderlichen Menge der noch etwas Wasser enthaltenden Säure vermischt wurde.

Das Anhydrid wurde nach der Methode von R. Weber[1]) dargestellt und dessen Angaben völlig bestätigt bis auf den einen Punkt, dass Hr. Giersbach nicht die von Weber angegebene Heftigkeit der Reaction zwischen concentrirtester Salpetersäure und Phosphorsäureanhydrid wahrnahm, vielmehr beide Stoffe ohne fühlbare Erwärmung mischen konnte. Ein besonderer Versuch überzeugte uns, dass die von Weber beobachteten Erscheinungen: Zischen und Entwicklung rother Dämpfe nur eintreten, wenn die Salpetersäure nicht so weit entwässert wurde, wie es durch langsame Destillation mit Schwefelsäure geschehen kann. Mit einer nahezu wasserfreien Salpetersäure mischt sich Phosphorsäureanhydrid ohne merkliche Erwärmung und ohne bemerkenswerthe Erscheinungen. Dies ist in Uebereinstimmung mit den thermochemischen Beobachtungen; denn nach Julius Thomsen[2]) liefert P_2O_5 bei der Lösung in Wasser etwa 36000 W. E., und nach Berthelot[3]) das Anhydrid

---

[1]) Journ. für pract. Chem. N. F. 6, 342, 1872.
[2]) Therm. Unters. II, 226.
[3]) Therm. Unters. II, 200.

N_2O_5 etwa 30000 W. E. Es kann daher, wenn das eine dem anderen die Elemente des Wassers entzieht, keine bedeutende Wärmewirkung stattfinden.

Die nitrirende Wirkung des Salpetersäureanhydrids wurde von Hrn. Giersbach ebenfalls untersucht. Sie ist zwar viel heftiger als die der Säure, geht aber nicht weiter als diese. Bei Temperaturen unter etwa 55° C. wird nur Dinitrobenzol und erst beim Erhitzen der Lösung von Anhydrid und Dinitrobenzol in concentrirter Schwefelsäure bis 160° C. im offenen Gefässe Trinitrobenzol erhalten.

---

6. Lothar Meyer: Ueber die Umsetzung von Säureamiden mit Alkoholen.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

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

Aus einer von Hrn. A. Bonz im hiesigen Laboratorium ausgeführten Arbeit [1]), welche im letzten Hefte (December 1889) der Zeitschrift für physikalische Chemie ausführlich erschienen ist, möchte ich hier folgendes mittheilen.

Die Bildung der Amide aus Ester und Ammoniak ist eine umkehrbare, dem Gesetze von Guldberg und Waage folgende Reaction, indem sich aus Amid und Alkohol Ester und Ammoniak zurückzubilden vermögen. Letzterer Umsatz tritt jedoch bei Anwendung äquivalenter Mengen sehr zurück; seine Affinitätsconstante ist klein gegen die der Amidbildung; aber ein grosser Ueberschuss von Alkohol vermag den grössten Theil des Amides zu zersetzen.

Bezeichnen wir den Gleichgewichtszustand durch:

p Amid + p' Ammoniak + q Ester + q' Alkohol, so gilt für die Umsetzungsquotienten die Gleichung:

$$\frac{p'}{p} : \frac{q'}{q} = \varkappa^2$$

oder

$$p' . q = \varkappa^2 . p . q',$$

wo $\varkappa^2$ eine ziemlich kleine Zahl ist. Dies heisst, dass im Gleichgewichtszustande relativ viel Alkohol und Amid und wenig Ester und Ammoniak vorhanden ist.

---

[1]) Inaug.-Diss. Tübingen 1888.

Der Gleichgewichtszustand ist von der Temperatur abhängig; je höher die letztere, desto mehr Ester wird gebildet; die Constante $\varkappa^2$ wächst mit steigender Temperatur. Es ist daher für die Darstellung der Amide vortheilhaft, die Temperatur so niedrig wie möglich zu halten, wodurch freilich der Umsatz verlangsamt wird. Unter 100° scheint die Esterbildung überhaupt nicht stattzufinden; doch ist gleichwohl die Amidbildung auch hier nicht vollständig.

Mit steigendem Moleculargewichte der Alkohol- wie der Säureradicale wächst die Constante $\varkappa^2$, d. h. die Neigung zur Esterbildung wird grösser. In folgender kleiner Tafel sind die für 210° C. geltenden Mittelwerthe der Constante nach dem Kohlenstoffgehalte der Amide und primären Alkohole zusammengestellt:

Amid	Alkohol	Ester	$\varkappa^2$
C_2	C_1	C_3	0.070
C_2	C_2	C_4	0.094
C_2	C_3	C_5	0.129
C_3	C_2	C_5	0.129
C_3	C_4	C_6	0.152
C_3	C_3	C_6	0.156
C_4	C_2	C_6	0.140
C_4 (Iso-)	C_2	C_6	0.146
C_4 »	C_4	C_8	0.232

Für secundäre und tertiäre Alkohole ist die Constante sehr klein, also auch hier, wie unter anderen Bedingungen, die Neigung zur Esterbildung sehr gering.

Das Guldberg-Waage'sche Gesetz hat für diesen Vorgang jedoch nur Geltung, so lange Ester und Ammoniak in äquivalentem, d. h. in dem Verhältniss zugegen sind, in welchem sie sich durch die Einwirkung von Alkoholen auf die Amide bilden. Wird einer der beiden Stoffe im Ueberschuss zugesetzt, so ändert die Constante ihren Werth. Die für Acetamid und Aethylalkohol geltende Constante $\varkappa^2 = 0.094$ sinkt bei überschüssigem Ammoniak auf $\varkappa^2 = 0.084$ und steigt für überschüssigen Ester auf $\varkappa^2 = 0.134$. Dies heisst: Ein Ueberschuss von Ammoniak verstärkt die Amidbildung mehr und ein Ueberschuss von Ester vermindert die Esterbildung weniger, als es nach dem Guldberg-Waage'schen Gesetze in seiner gewöhnlichen, einfachsten Form geschehen sollte.

Zur Auffindung dieser Beziehungen waren verschiedene Schwierigkeiten zu überwinden. Zunächst wurden ganz wechselnde Zahlen für den Umsatz gefunden, so lange die auf die Versuchstemperatur erhitzten Röhren langsam abkühlten. Da nämlich die Grenze der

Esterbildung mit fallender Temperatur ebenfalls sinkt, so wurde ein Theil des während des Erhitzens zersetzten Amides während der Abkühlung wieder zurückgebildet, und zwar um so mehr, je langsamer die Abkühlung erfolgte. Nachdem dies erkannt war, wurden die eisernen Röhren, welche die Proben enthielten, aus dem Ofen sofort in kaltes Wasser gebracht und so möglichst rasch abgekühlt.

Eine andere Fehlerquelle, welche anfangs die Untersuchung völlig zu vereiteln drohte, beruhte in einem zunächst räthselhaften fortdauernden Verschwinden des durch die Wirkung des Alkohols erzeugten Ammoniaks. Die Vermuthung, dass dasselbe von den Bestandtheilen des Glases gebunden werde, erwies sich nur in fast verschwindendem Grade zutreffend. Dagegen ergab sich durch eine systematisch durchgeführte Untersuchung, dass sich aus Ester und Ammoniak eine ganz erhebliche Menge Aminsalz bildet, welches aber sogleich Wasser abspaltet und ein substituirtes Amid bildet; z. B.

I. $CH_3 . CO . NH_2 + CH_3 . OH = CH_3 . CO . OCH_3 + NH_3$
II. $CH_3 . CO . OCH_3 + NH_3 = CH_3 . CO . O . NH_3CH_3$
III. $CH_3 . CO . O . NH_3CH_3 = CH_3 . CO . NHCH_3 + H_2O$.

Daneben aber bildet sich auch freies Amin:

IV. $CH_3 . CO . O . NH_3CH_3 + NH_3 = CH_3 . CO . ONH_4 + NH_2CH_3$,

und zwar das Methylamin in solcher Menge, dass es als leicht flüchtige Flüssigkeit sich abschied.

Obschon sonach das Salz eines substituirten Ammoniaks eines der Producte der Umsetzung ist, so erwies sich merkwürdigerweise ein Zusatz eines solchen Salzes ohne Einfluss auf den Verlauf des Umsatzes. Acetamid wurde von Aethylalkohol im gleichen Grade zersetzt, mochte Aethylaminacetat zugesetzt werden oder nicht. Letzteres setzte sich dabei so gut wie vollständig zu Aethylacetamid um.

Eine ganz geringe, nur einige Hundertel-Procent betragende Verunreinigung der Amide mit Säure beschleunigt die Esterbildung ganz erheblich. Während von reinem Butyramid durch 5 Mol. Gew. Aethylalkohol in 24 Stunden nur 8.3 pCt. umgesetzt wurden, ergab ein nur 0.044 pCt. Buttersäure enthaltendes Amid in derselben Zeit einen Umsatz von 42 pCt. und ein mit 4.4 pCt. Säure absichtlich versetztes Amid 44 pCt. Es wirkt also die grössere Menge Säure nicht merklich stärker beschleunigend als die geringe Spur.

Wegen dieser Wirkung der Säure war es nöthig, die Amide vollständig säurefrei zu machen. Acetamid wurde, als Krystallmehl in dünner Schicht ausgebreitet, über Aetzkalk und Schwefelsäure vollkommen trocken, neutral und geruchlos. Den Geruch nach Mäuseexcrementen besitzt das reine Acetamid nicht. Die anderen Amide wurden aus wenig ganz absolutem Alkohol um-

krystallisirt und mit wenig Alkohol gedeckt und ausgewaschen. Die so gereinigten säurefreien Amide zeigten die Schmelzpunkte:

Acetamid: 81—82°, Propionamid: 79—80°, Butyramid: 115°, Isobutyramid: 129°. Ein Gehalt von nur 0.7 pCt. Säure drückte den Schmelzpunkt des Propionamides auf 77°, die von A. W. Hofmann beobachtete Zahl herab.

Wenn nach den mitgetheilten Untersuchungen des Hrn. Bonz die Amidbildung aus Ester und Ammoniak den umkehrbaren, dem Guldberg-Waage'schen Gesetze folgenden Vorgängen zugezählt werden muss, so ist es doch sehr bemerkenswerth, dass für die Berechnung des Umsatzes eine Constante nicht ausreicht, sondern ein Ueberschuss jedes der beiden wirkenden Stoffe nach einem besonderen Maasse beschleunigend einwirkt.

---

7. Giacomo Ciamician: Ueber die physikalischen Eigenschaften des Benzols und des Thiophens.

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

Die Aehnlichkeit, welche gewisse Verbindungen, die einen sauerstoff-, stickstoff- oder schwefelhaltigen Kern enthalten, mit den Körpern der aromatischen Reihe aufweisen[1]), gehört zweifelsohne zu den interessantesten Thatsachen, welche die neuere Forschung auf dem Gebiete der organischen Chemie zu Tage gefördert hat. Die Verbindungen der Tetrolgruppe, wie man füglich die Furfuran-, Pyrrol- und Thiophenkörper durch einen Sammelnamen bezeichnen könnte, enthalten alle denselben zweiwerthigen Rest »C_4H_4«, und ist daher die Vermuthung nahe gelegt, dass die Aehnlichkeit, welche diese Substanzen sowohl untereinander, als auch mit den Benzolderivaten zeigen, auf eine analoge Constitution des ihnen gemeinsamen Kohlenstoffskeletts zurückzuführen sei. — Besonders auffallend ist die Uebereinstimmung der Eigenschaften der Thiophenverbindungen mit den Benzolabkömmlingen, und man könnte daher vermuthen, dass diese Analogie durch eine Anordnung der Atome im Tetrolrest »C_4H_4« des Thiophens bedingt sei, die jener des Benzolringes vollkommen gleicht.

Ich habe nun nachgesehen, ob aus dem Vergleiche der physikalischen Eigenschaften des Thiophens und des Benzols eine derartige

---

[1]) Siehe auch Hantzsch's Untersuchungen über die Thiazole.

Schlussfolgerung berechtigt erscheine, und glaube im Folgenden zeigen zu können, dass dieses wirklich der Fall ist.

Horstmann[1]) hat vor Kurzem in sehr origineller Weise gezeigt, dass die widersprechenden Resultate, die bei der Ableitung der Constitutionsformel des Benzols aus seinen physikalischen Eigenschaften erhalten wurden, sich in sehr befriedigender Weise erklären lassen, wenn man diesem Körper jene Formel zuschreibt, die neulich von Baeyer aus chemischen Gründen als die wahrscheinlichste hingestellt hat.

Ueberträgt man die Horstmann'sche Betrachtung auf das Thiophen, so ergiebt sich, dass dieser Körper eine dem Benzol entsprechende Constitution haben muss, wobei es garnicht nothwendig ist, von einer bestimmten Benzolformel auszugehen.

Horstmann vergleicht bei seinen Berechnungen die Verbrennungswärme des Benzols mit jener des Hexans und findet für die Differenz von $4H_2$ einen gewissen Werth, der 4 Mal grösser ist als der Unterschied der Verbrennungswärmen von Methan und Methylen (CH_2).

In ähnlicher Weise lässt sich nun die Verbrennungswärme des Thiophens jener des Aethylsulfids gegenüberstellen:

$$\underset{\text{Hexan}}{C_6H_{14}} - \underset{\text{Benzol.}}{C_6H_6} = 4H_2$$

$$\underset{\text{Aethyl-sulfid}}{C_4H_{10}S} - \underset{\text{Thiophen.}}{C_4H_4S} = 3H_2.$$

Nimmt man nun an, dass bei der Condensation des Aethylsulfids zu Thiophen die gleiche Atomverkettung entsteht, wie bei der Verwandlung des Hexans in Benzol, so müssen die Werthe von $3H_2$ in dem einen Falle und $4H_2$ in dem anderen sich verhalten wie 3 zu 4.

Der Werth von $4H_2$ ist nach den Horstmann'schen Berechnungen, wenn man für die Verbrennungswärme des Benzols die wahrscheinlichste Zahl von 787.5 Cal. annimmt:

$$999.2 - 787.5 = 211.7 \text{ Cal.};$$

für $3H_2$ ergiebt sich daher der Werth:

$$158.8 \text{ Cal.}$$

Die Verbrennungswärme des Thiophens müsste danach, da die Verbrennungswärme des Aethylsulfids 772.2 Cal. ist:

$$772.2 - 158.8 = 613.4 \text{ Cal.}$$

sein, und Thomsen hat in der That eine davon wenig abweichende Zahl, nämlich:

$$610.6 \text{ Cal.}$$

gefunden.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 2211.

Aehliche Betrachtungen lassen sich auch bezüglich des Molecularvolumens[1]) und der Molecularrefraction anstellen. Ist nämlich, in Folge gleicher Atomgruppirung, der Werth eines Methins (CH) im Thiophenradical »C_4H_4« derselbe wie im Benzolring, so müssen die entsprechenden Constanten im Verhältniss von 4 : 6 oder von 2 : 3 zu einander stehen.

Zur Ableitung des Volumens des Restes »C_4H_4« nehme ich das von R. Schiff gefundene Molecularvolumen des Benzols, weil ich das von ihm für das Thiophen gefundene Molecularvolumen weiter benutze. Die Werthe beziehen sich auf die Siedetemperaturen der beiden Verbindungen, die in diesem Falle gewiss vergleichbar sind, da die Siedepunktsdifferenz nur 4° beträgt.

Das Molecularvolum des Benzols ist 95.94, jenes des Restes »C_4H_4« wird demnach

$$\frac{2 \times 95.94}{3} = 63.96$$

sein.

Das Atomvolum des Schwefels müsste daher, wenn das Molecularvolum des Thiophens 84.93 ist, den folgenden Werth erhalten:

$$84.93 - 63.96 = 20.97,$$

also ungefähr 21.

Aus einer Reihe organischer Schwefelverbindungen, deren Molecularvolumina bei den Siedepunkten bestimmt wurden, hat H. Kopp[2]) für das Atomvolum des Schwefels den Werth 22.6 abgeleitet. Wenn man jedoch zur Berechnung des Molecularvolumens der mit dem Thiophen vergleichbaren Schwefelverbindungen die Zahl 21 anstatt des Kopp'schen Werthes anwendet, so findet man eine bessere Uebereinstimmung zwischen den berechneten und den von Kopp gefundenen Zahlen:

		Molecularvolum nach Kopp		Molecularvolum berechnet für S = 21
		gefunden	berechnet	
Aethylmercaptan . .	C_2H_6S	76—76.1	77.6	76
Amylmercaptan . .	$C_5H_{12}S$	140.1—140.5	143.6	142
Aethylsulfid	$C_4H_{10}S$	120.5—121.5	121.6	120
Methylsulfid . . .	C_2H_6S	75.7	77.6	76

[1]) Siehe auch Horstmann's Abhandlung in diesen Berichten XX, 774 und 775.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 96, 303.

Zum Schlusse kann man anführen, dass auch die optischen Constanten so ziemlich zu denselben Resultaten führen.

Nimmt man für die Molecularrefraction des Benzols die von Brühl gefundenen Werthe[1]), und für jene des Thiophens die von Nasini[2]) ermittelten Zahlen, welche mit den neulich von Knops[3]) erhaltenen in bester Uebereinstimmung stehen, so hat man für die beiden Formeln:

	$p\frac{\mu_a - 1}{d}$	und	$p\frac{\mu_d^2 - 1}{(\mu_d^2 + 2)\,d}$
Benzol	44.03	und	25.93
Thiophen	41.40	»	24.13

woraus sich für die Refraction des Restes »C_4H_4« ergiebt:

C_4H_4	29.39	und	17.28

und für die Atomrefraction des Schwefels:

S	12.04	und	6.85

Nasini fand für den einfach gebundenen Schwefel die Werthe:

	14.10	und	7.87

für den doppeltgebundenen, wie im Schwefelkohlenstoff dagegen:

	15.61	und	9.02

Die Uebereinstimmung der aus dem Thiophen abgeleiteten Werthe für die Atomrefraction des Schwefels mit den von Nasini aus einer Anzahl organischer Schwefelverbindungen gefundenen Zahlen ist, wie man sieht, keine sehr gute, es könnte indessen dies seinen Grund zum Theil darin haben, dass die Atomrefraction des Schwefels keinen constanten Werth hat.

Aus den eben entwickelten Betrachtungen scheint somit in der That hervorzugehen, dass die Constitution des Restes »C_4H_4« im Thiophen jener des Benzolringes entsprechen muss; die sogenannte centrische Formel A. v. Baeyer's wäre somit auch zur Darstellung der Constitution des Thiophens in Anwendung zu bringen.

Padua, im November 1888.

---

[1]) Ostwald's Lehrbuch der allgem. Chemie I, 453 und 455.

[2]) Gazz. chim. 17, 66.

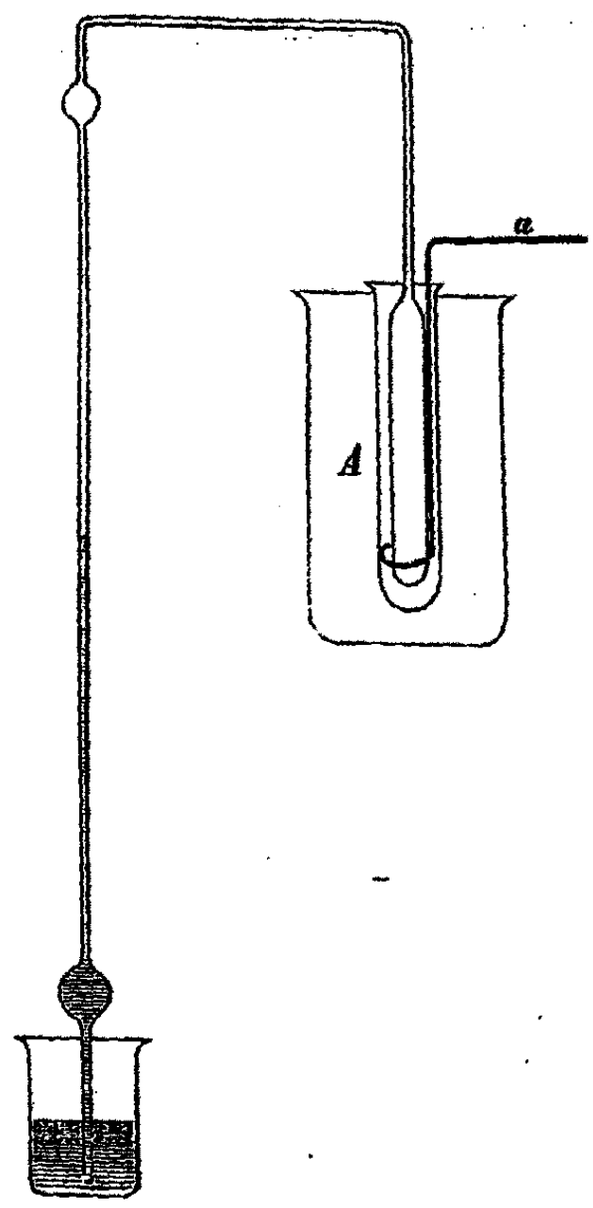
[3]) Siehe dessen Inauguraldissertation: Ueber die Molecularrefraction der Isomeren Fumar-Maleïnsäure, Mesacon-Citracon-Itaconsäure und des Thiophens, Bonn 1887; und Ann. Chem. Pharm. 248, 175.

8. Giacomo Ciamician: Ein Vorlesungsversuch zur Demonstration des Raoult'schen Gesetzes der molecularen Gefrierpunktserniedrigung.

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

Die Raoult'sche Methode zur Bestimmung des Moleculargewichtes nicht leitender Körper aus der Gefrierpunktserniedrigung ihrer verdünnten Lösungen hat in der letzten Zeit vielfach practische Anwendung gefunden und wird gewiss sehr bald in allen chemischen Laboratorien eingeführt werden.

Es tritt daher schon jetzt an den Lehrenden die Aufgabe heran, dieselbe in den Vorlesungen über allgemeine Chemie des Näheren in Betracht zu ziehen. Die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung, wie sie jetzt ausgeführt wird, ist aber ein Versuch so subtiler Art, dass er zur Ausführung vor einem grösseren Hörerkreise durchaus ungeeignet erscheint. Bei Gelegenheit einer Vorlesung, in der die Gesetze, welchen die Körper in verdünnten Lösungen unterliegen, erörtert werden sollten, hat der Verfasser dieser Notiz einen Apparat zusammengestellt, welcher gestattet, das Raoult'sche Gesetz einem grösseren Publikum zu demonstriren.



Der Apparat, der im wesentlichen aus einem Luftthermometer besteht, ist schon aus der beigegebenen Zeichnung leicht verständlich. Ein grösseres Reagensglas von ungefähr 16 cm Höhe und 2.5 cm Durchmesser, zur Aufnahme der Lösungen bestimmt, befindet sich in einer Kältemischung, die, weil die Versuche mit wässerigen Lösungen ausgeführt wurden, aus Schnee und etwas Kochsalz bestand. In die zu untersuchende Lösung taucht, in der aus der Zeichnung ersichtlichen

Weise, ein Lufttthermometer, dessen cylindrisches Gefäss eine Länge von 12 cm und einen Durchmesser von 1.5 cm besitzt; letzteres ist an ein enges, zweimal rechtwinklig gebogenes Glasrohr von etwa 1.5 mm Lichtweite, welches in ein Becherglas mit gefärbtem Wasser taucht, angeschmolzen. Das etwa 70 cm lange Rohr ist an zwei Stellen kugelförmig aufgeblasen, die obere Kugel sichert vor einem Zurücksteigen der Flüssigkeit bei zu starker Abkühlung, die untere verhindert das Auftreten der Luft bei zu starker Erwärmung.

Man beginnt die Versuche mit der Bestimmung des Gefrierpunkts des Wassers; beim Eintauchen des Reagensrohres (*A*) in die Kältemischung und lebhaftem Rühren mit dem Rührer (*a*) steigt das gefärbte Wasser sehr rasch in dem engen Rohre, und da in der Regel Ueberkaltung eintritt, sinkt, bei der beginnenden Eisbildung, die Säule plötzlich auf eine bestimmte Höhe, auf welcher sie dann unverändert stehen bleibt. Auf diese Weise wird die Erscheinung sehr schön auch von der Ferne sichtbar, und man liest den Stand des gefärbten Flüssigkeitsfadens entweder auf einer papierenen Scala ab oder markirt ihn durch einen Gummiring. Macht man jetzt den Versuch mit verschiedenen Lösungen, die in dem gleichen Volumen Wasser (etwa 100 ccm) moleculare Mengen verschiedener organischer Verbindungen enthalten, so stellt sich bei den einzelnen Bestimmungen die Flüssigkeitssäule ziemlich genau auf derselben Höhe ein, und zwar natürlich höher als bei Anwendung von reinem Wasser. Die Differenz betrug bei den Versuchen mit Lösungen von je 34.2 g Rohrzucker, 18.2 g Mannit, 5.8 g Aceton, 6.0 g Eisessig gelöst in 100 ccm Wasser mehrere Centimeter und war daher auch von der Ferne recht gut bemerkbar. Die Lösungen können während der Vorlesungen bereitet werden, und es lässt sich somit auf diese Weise recht schön zeigen, dass isotonische Lösungen dieselbe Gefrierpunktserniedrigung bewirken.

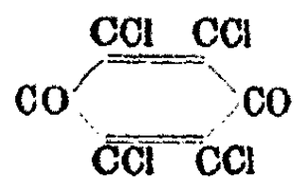
Macht man jetzt den Versuch mit einer Lösung eines Elektrolyten, die auf 100 ccm Wasser eine moleculare Menge desselben enthält, also z. B. auf 100 ccm Wasser 5.85 g Kochsalz, so erhält man eine viel grössere Differenz, die in diesem Falle beinahe das Doppelte der früheren beträgt.

Padua, im December 1888.

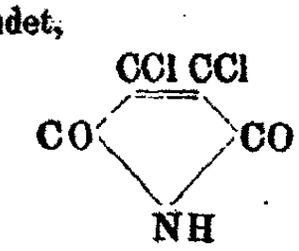
9. G. Ciamician und P. Silber: Ueber einige Derivate des Maleïnimids.

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

Im Laufe unserer Untersuchungen über die Oxydationsproducte der Pyrrolderivate haben wir wiederholt darauf hingewiesen, dass viele dieser Körper sich mit grosser Leichtigkeit in Bichlor- oder Bibrommaleïnimid verwandeln lassen, und der Eine[1]) von uns hat vor kurzem gezeigt, wie sehr diese Oxydationsvorgänge an die Verwandlungen vieler aromatischer Substanzen in gechlorte und gebromte Chinone erinnern. Die Analogie des Chloranils und des Bromanils mit dem Bichlor- und Bibromaleïnimid ist thatsächlich nicht nur in der Aehnlichkeit ihrer Formeln begründet,



Chloranil



Bichlormaleïnimid

sondern entspricht auch dem chemischen Verhalten dieser Körper.

Ohne hier auf die diesbezüglichen schon bekannten Thatsachen näher einzugehen, wollen wir einige der von uns angestellten Versuche anführen, welche den Zweck haben diese Analogien besonders hervortreten zu lassen. Wir werden im Laufe unserer Untersuchungen das Verhalten der halogenirten Derivate des Maleïnimids in allen denjenigen Reactionen prüfen, welche für das Chloranil und für das Bromanil bekannt geworden sind, und beschränken uns vorläufig in der vorliegenden Mittheilung darauf, über einige Versuche, die wir mit dem von uns vor einigen Jahren entdeckten Bichlormaleïnimid angestellt haben, zu berichten.

Einwirkung des Kaliumnitrites auf das Bichlormaleïnimid.

J. U. Nef[2]) hat durch Einwirkung der Alkalinitrite auf das Chloranil die Alkalisalze der Nitranilsäure erhalten, es lässt sich nun diese interessante Reaction mit grösster Leichtigkeit auf das Bichlormaleïnimid anwenden.

Versetzt man eine wässrigalkoholische Lösung von Bichlormaleïnimid (5 g Imid in 75 ccm Alkohol und 50 ccm Wasser) mit (15 g) Kaliumnitrit und erwärmt auf dem Wasserbade, so färbt sich die Flüssigkeit gelb und unter Gasentwicklung scheidet sich ein fester,

[1]) G. Ciamician: Il pirrolo ed i suoi derivati. Monografia 1887. Memorie della R. Acc. dei Lincei [4] IV, 274.

[2]) Diese Berichte XX, 2028.

pulverförmiger Körper aus, welcher sich am Boden des Kölbchens absetzt. Nach viertelstündigem Erwärmen lässt die Gasentwicklung nach, und der von der abgekühlten Flüssigkeit abfiltrirte feste Körper wird wiederholt aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Die Ausbeute ist sehr befriedigend, aus 5 g Imid wurden 3.8 g der neuen Verbindung erhalten.

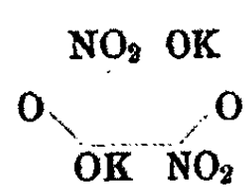
Die Analyse derselben führte, wie es zu erwarten stand, zur Formel: $C_4HN_2O_5K$.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_4HN_2O_5K$
C	24.69	—	24.49 pCt.
H	0.64	—	0.51 »
N	14.42	—	14.28 »
K	20.05	19.81	19.89 »

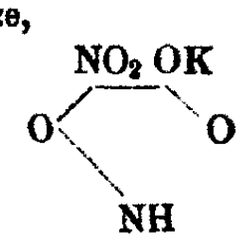
Das so erhaltene Kalisalz stellt kleine, lichtgelbe Krystalle dar die in kaltem Wasser fast unlöslich sind. Die über Chlorcalcium getrocknete Substanz nimmt auch beim Erhitzen auf 130° nicht an Gewicht ab; auf dem Platinblech verbrennt sie unter leichter Verpuffung.

Es ist uns bis jetzt nicht möglich gewesen, aus dem eben beschriebenen Salz die freie Säure zu erhalten. Versetzt man die warme wässrige Kalisalzlösung mit verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich die Kaliumverbindung unverändert wieder aus. Erhitzt man hingegen längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure, so entfärbt sich die Lösung, und man erhält, durch wiederholtes Ausäthern der sauren Flüssigkeit, eine aus Wasser in grossen, farblosen Prismen krystallisirende Säure, die nichts anders als Oxalsäure ist.

Was die Constitution der aus dem Bichlormaleïnimid erhaltenen Kaliumverbindung anbetrifft, so glauben wir, dass man mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen kann, dass dieselbe eine der Nitranilsäure entsprechende Structurformel besitze,



Nitranilsaures Kali



Kaliumverbindung des Nitrooxypyrrolchinons

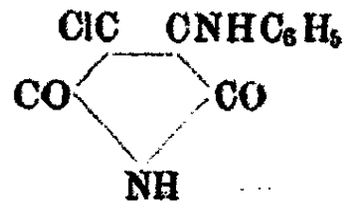
und glauben daher, das man sie als Kaliumverbindung des Nitrooxychinons des Pyrrols aufzufassen habe. Es mag hier noch daran erinnert sein, dass auch die wässrige Lösung der Nitranilsäure sich mit Leichtigkeit unter Bildung von Oxalsäure zersetzt.

Wie wohl zu erwarten stand, ist es uns nicht gelungen die Nitroverbindung in das entsprechende Amidoderivat zu verwandeln; bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht Oxalsäure.

Einwirkung des Anilins auf Bichlormaleïnimid.

Versetzt man eine Lösung von 3 g Imid in 30 ccm Alkohol mit 7 g Anilin, so färbt sich die Lösung sofort gelb, und lässt man die während einer Viertelstunde im Sieden erhaltene Flüssigkeit erkalten, so scheiden sich gelbe Nadeln ab, die aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Dieselben schmelzen bei 196° und haben die durch die Formel: $C_{10}H_7ClN_2O_2$ ausgedrückte Zusammensetzung.

Die Verbindung, deren nähere Beschreibung einer späteren Mittheilung vorbehalten bleibt, hat zweifelsohne die Constitution:



und entspricht dem Chloranilanilid, das man in ähnlicher Weise aus dem Chloranil erhält.

Zum Schlusse wollen wir noch angeben, dass das Bichlormaleïnimid in alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin eine aus orangeroth gefärbten Nadeln bestehende Fällung liefert, die wir auch demnächst näher untersuchen werden. Gleichzeitig wollen wir noch bemerken, dass wir unsere Studien in der angegebenen Richtung auch auf das von uns entdeckte Monochlormaleïnimid ausdehnen werden, insofern dieselben nicht die angekündigten Versuche, die die HH. R. Löscher und R. Russerow mit dem Monobrommaleïnimid anstellen wollen, berühren sollten.

---

10. Gaetano Magnanini: Ueber einige Derivate des Metadimethylprrols.

[III. Mittheilung.]

(Eingegangen am 9. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Herrn A. Pinner.)

In meiner letzten Mittheilung über diesen Gegenstand habe ich gezeigt, dass die *m*-Dimethylpyrroldicarbonsäure bei Behandlung mit Essigsäureanhydrid ein Iminanhydrid liefert, aus dem durch Kohlensäureabspaltung das *m*-Tetramethylpyrocoll[1]) entsteht. Ich habe ferner angegeben, dass dieser Körper von wässerigem Alkali äusserst

[1]) Da diesem Körper die doppelte Formel ($C_{14}H_{14}N_2O_2$) zukommt, ist die obige Bezeichnung: Tetramethylpyrocoll der von mir früher gebrauchten (Dimethylpyrocoll) vorzuziehen.

schwer angegriffen wird, und dass er beim Verseifen mit alkoholischem Kali nicht die erwartete *m*-Dimethylpyrrolmonocarbonsäure liefert, sondern eine complicirtere Verbindung, die ich damals nicht genau untersucht hatte und die ich im Nachfolgenden näher beschreibe. Dieser Körper ist als

m-Tetramethylpyrroylpyrrolmonocarbonsäure

zu betrachten, und seine Entstehung ist leicht zu erklären, wenn man annimmt, dass eine Molekel Tetramethylpyrocoll mit einer einzigen Molekel Kali in Reaction trete:

$$C_{14}H_{14}N_2O_2 + H_2O = C_{14}H_{16}N_2O_3.$$

Zur Darstellung dieser Verbindung kocht man das Tetramethylpyrocoll mit einer alkoholischen Kalilösung, bis sich alles gelöst hat. Die Flüssigkeit wird hierauf mit Wasser versetzt und zur Verjagung des Alkohols auf dem Wasserbade eingeengt; hierbei scheidet sich immer etwas Tetramethylpyrocoll aus, und die davon abfiltrirte Lösung wird schliesslich mit Essigsäure gefällt. Die neue Säure ist nach dem Waschen und Trocknen zur Analyse geeignet und ist der Formel:

$$C_{14}H_{16}N_2O_3$$

entsprechend zusammengesetzt.

	Gefunden I.	Gefunden II.[1]	Ber. für $C_{14}H_{16}N_2O_3$
C	64.65	64.15	64.61 pCt.
H	6.63	6.53	6.15 »

Sie ist eine einbasische Säure, ihre Salze sind indessen sehr unbeständig und zersetzen sich mit besonderer Leichtigkeit beim Erwärmen ihrer wässerigen Lösungen unter Bildung von Tetramethylpyrocoll. Das Ammonsalz ist unter allen von mir untersuchten Salzen das unbeständigste.

Das Barytsalz, durch Lösen der Säure in Barytwasser, Ausfällen des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure und Eindampfen der aufgekochten und abfiltrirten Flüssigkeit im Vacuum erhalten, stellt rhombische Tafeln dar, die bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

	Gefunden	Ber. für $(C_{14}H_{15}N_2O_3)_2Ba$
Ba	20.92	20.91 pCt.

Der Methylester wurde aus dem Silbersalz durch Umsetzung mit Jodmethyl erhalten. Die Reaction erfolgt zum Theil schon bei gewöhnlicher Temperatur und wird durch Erhitzen im Rohr auf 100° während 5—10 Minuten beendigt. Der mit Alkohol aus der Reactionsmasse in Lösung gebrachte Ester wird mit Wasser ausgefällt und dann durch Lösen in Essigäther, Entfärben mit Thierkohle und Fällen mit Petroläther weiter gereinigt. Er schmilzt bei 163—163.5°, löst sich

[1] Die Analysen sind von verschiedenen Präparaten ausgeführt worden.

leicht in Chloroform, weniger in Essigäther und Benzol, sehr wenig in Petroläther und ist unlöslich in Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{18}N_2O_3$
C	65.46	65.69 pCt.
H	6.91	6.57 »

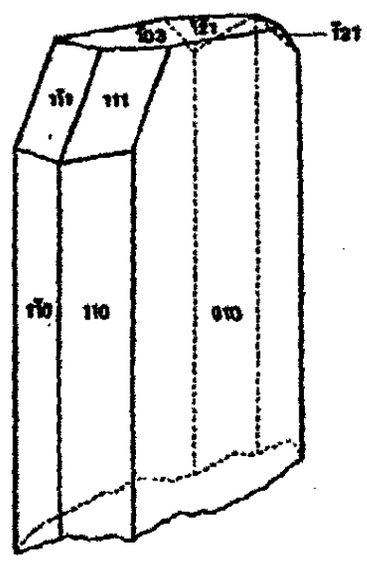
Der Methylester ist ebenso unbeständig wie die übrigen Salze der Tetramethylpyrroylpyrrolmonocarbonsäure, beim Erhitzen über seinen Schmelpunkt liefert er Tetramethylpyrocoll, und dieselbe Verbindung entsteht auch beim Kochen seiner wässerig-alkoholischen Lösung und beim Erwärmen des festen Esters mit einer wässerigen Lösung von kohlensaurem Natron.

Durch langsames Eindunsten einer Lösung des Esters in Essigäther wurden ziemlich gut ausgebildete Krystalle erhalten, deren krystallographische Bestimmung Hr. Dr. G. B. Negri freundlichst übernommen hat. Ich gebe im Folgenden einen Auszug aus seiner Abhandlung, die demnächst in der Rivista di mineralogia e cristallografia italiana erscheinen wird:

Krystallsystem: Monoklin.

$a : b : c = 0.70154 : 1 : 0.44307$; $\beta = 80^0\ 59'$.

Beobachtete Formen: (010), (110), (111), ($\bar{1}21$), ($\bar{1}03$).



Winkel	Gemessen	Berechnet
$110 : 1\bar{1}0$	$69^0\ 26'$	*
$1\bar{1}0 : 111$	$72^0\ 39'$	*
$111 : 010$	$70^0\ 54'$	*
$110 : 111$	$48^0\ 5'$	$47^0\ 52'$
$\bar{1}00 : \bar{1}03$	88^0 circa	$87^0\ 26'$
$0\bar{1}0 : \bar{1}03$	$90^1/_2$ »	90^0 —
$\bar{1}\bar{2}1 : \bar{1}10$	$94^0\ 13'$	$94^0\ 25'$
$\bar{1}\bar{2}1 : 0\bar{1}0$	$53^0\ 20'$	$51^0\ 23'$

Die meistens nicht auf beiden Seiten ausgebildeten Krystalle sind nach der Axe c verlängert und tafelförmig nach (010). Zwillinge nach (100). Spaltbarkeit unvollkommen (010). Die Ebene der optischen Axen ist senkrecht zur Symmetrieebene und bildet einen Winkel von 39^0 (bei weissem Lichte) mit c gegen — a. Sehr deutliche und stark gekreuzte Dispersion. Axenwinkel sehr gross.

Es schien mir nicht uninteressant, das Moleculargewicht des eben beschriebenen Esters mit Hülfe der Raoult'schen Methode zu bestimmen. Ich habe mich dazu des von Beckmann [1]) angegebenen

[1]) Zeitschr. für physik. Chem. II, 638.

Apparates bedient, welcher mir die trefflichsten Dienste geleistet hat, und habe ein in $^1/_{50}$ Grad getheiltes Baudin'sches Thermometer benützt, welches halbe hundertstel Grade noch abzuschätzen gestattete. Als Lösungsmittel wurden Benzol und Eisessig verwendet.

Das angewandte Benzol zeigte den Siedepunkt 80.2° und den Schmelzpunkt 4.62° und es wurden damit die folgenden Zahlen erhalten:

Concentration	Beobachtete Erniedrigung	Erniedrigungs-Coëfficient	Gefundenes Moleculargewicht
1.1515	0.20°	0.17368	282
1.6794	0.28°	0.16672	293

Die moleculare Erniedrigung für Benzollösungen wurde zu 49° angenommen. Aus der Formel $C_{15}H_{18}N_2O_3$ berechnet sich das Moleculargewicht 274.

Die Bestimmungen in Eisessiglösung ergaben viel zu kleine Werthe für das Moleculargewicht; ohne vorläufig irgend eine Erklärung für dieses Verhalten geben zu wollen, beschränke ich mich darauf, die erhaltenen Zahlen mit Vorbehalt mitzutheilen.

Concentration	Beobachtete Erniedrigung	Erniedrigungs-Coëfficient	Gefundenes Moleculargewicht
0.5382	0.12°	0.2229	174
0.8977	0.18°	0.2005	194
1.6826	0.31°	0.1842	211
2.0860	0.34°	0.1629	239

Der verwendete Eisessig zeigte den Schmelzpunkt 16.54—16.53°, als moleculare Erniedrigung der Eisessig-Lösungen wurde 39° angenommen.

Die Tetramethylpyrroylpyrrolmonocarbonsäure verliert beim Erhitzen gegen 145° Kohlensäure und die geschmolzene Masse erstarrt zu einer in den Alkalien nicht mehr löslichen Verbindung, die aus Alkohol in glänzenden Blättchen krystallisirt. Der neue Körper, welcher wahrscheinlich als Tetramethylpyrroylpyrrol zu betrachten sein wird, wurde jedoch leider nicht in genügender Menge erhalten, um seine Zusammensetzung mit Sicherheit festzustellen.

Die Constitution der Tetramethylpyrroylpyrrolmonocarbonsäure, welche durch die Formel:

$$C_4H(\overset{\alpha\beta'}{C}H_3)_2(\overset{\alpha'}{C}OOH)N-\overset{\alpha'}{C}O\,.\,C_4H(\overset{\alpha\beta'}{C}H_3)_2NH$$

darzustellen ist, wird durch das Verhalten gegen siedende Kalilauge bewiesen. Das Product der unvollständigen Verseifung des Tetramethylpyrocolls zerfällt dabei nämlich glatt in

m-Dimethylpyrrol-α-monocarbonsäure.

Man erhält diese Säure durch so lange fortgesetztes Kochen einer Lösung an 1 Theil Substanz mit 4 Theilen Kalihydrat in 20 Theilen

von Wasser, bis sich das Auftreten geringer Mengen Dimethylpyrrol bemerkbar macht. Beim Fällen der kalischen Flüssigkeit mit Essigsäure erhält man einen fleischfarbenen Niederschlag, den man nach dem Trocknen durch Lösen in Benzol, Entfärben der Lösung mit Knochenkohle und Fällen der eingeengten Flüssigkeit mit Petroläther reinigt.

Die so erhaltene Säure gab bei der Analyse die folgenden Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_7H_9NO_2$
C	60.69	60.43 pCt.
H	6.84	6.48 »

Die neue Säure schmilzt unter Zersetzung bei 137°, ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich, löst sich darin beim Erwärmen, indessen nicht ohne Zersetzung, indem sie dabei theilweise in Kohlensäure und Dimethylpyrrol zerfällt.

Ihre neutrale Ammonsalzlösung giebt die folgenden Reactionen:

Mit Bleizucker: ein weisser, im Ueberschuss des Fällungsmittels löslicher Niederschlag.

Mit Kupferacetat: eine grüne, krystallinische Fällung.

Mit Eisenchlorid: eine pulverige dunkelrothe Fällung.

Die von mir auf diese Weise indirect aus dem Tetramethylpyrocoll erhaltene *m*-Dimethylpyrrolmonocarbonsäure ist mit der gleichzusammengesetzten Carbonsäure, die L. Knorr [1]) aus dem Monoäthylester der im Anfang dieser Abhandlung erwähnten *m*-Dimethylpyrroldicarbonsäure dargestellt hat, nicht identisch. Erstens, weil die Knorr'sche Säure sich erst bei 183° unter Zersetzung verflüssigt, und zweitens hauptsächlich deshalb, weil die von Knorr erhaltene Säure, wie ich dies schon in einer früheren Abhandlung [2]) gezeigt habe, bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid kein Tetramethylpyrocoll zu liefern im Stande ist. Die eben beschriebene Säure geht hingegen mit Leichtigkeit in ihr Iminanhydrid über, wenn man sie mit Essigsäureanhydrid aufkocht, das Letztere vertreibt und den Rückstand für sich weiter erhitzt. Die so entstehende Substanz ist das schon öfter erwähnte Tetramethylpyrocoll, aus dem ich die neue Säure gewonnen habe. Es mag hier noch bemerkt werden, dass beim längeren Kochen derselben mit Essigsäureanhydrid sich nur geringe Mengen von Tetramethylpyrocoll bilden und dabei vorzugsweise, unter Kohlensäureabspaltung, das von mir entdeckte *m*-Dimethyl-*α*-acetylpyrrol [3]) entsteht.

Aus dem erwähnten Verhalten der neuen *m*-Dimethylpyrrolmonocarbonsäure und mit Bezugnahme auf die Betrachtungen, die ich in

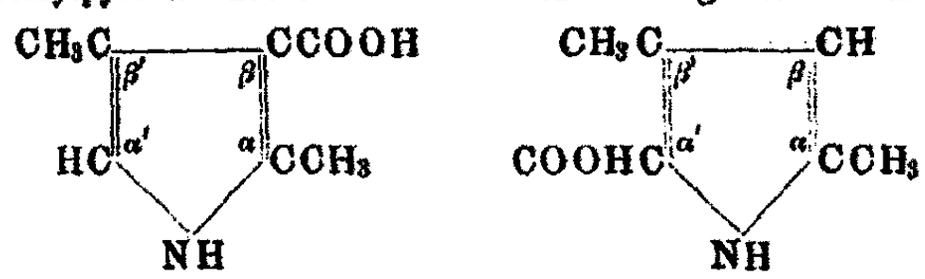
---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 236, 318.

[2]) Diese Berichte XXI, 2875.

[3]) Diese Berichte XXI, 2867.

meiner früheren Mittheilung [1]) über die Constitution der aus dem *m*-Dimethylpyrroldicarbonsäureester erhaltenen Verbindungen gemacht habe, geht nun mit grösster Wahrscheinlichkeit hervor, dass die beiden *m*-Dimethylpyrrolmonocarbonsäuren durch die folgenden Formeln:



m-Dimethylpyrrol-β-carbonsäure, Schmelzpunkt 183° — *m*-Dimethylpyrrol-α-carbonsäure, Schmelzpunkt 137°

dargestellt werden müssen, d. h. dass die Carboxylgruppe in der von mir erhaltenen Säure die »α«- und in der Knorr'schen Säure die »β«-Stellung einnimmt.

Padua, im December 1888.

Laboratorium des Professor G. Ciamician.

---

11. J. V. Janovsky und K. Reimann: Ueber zwei aus dem Paranitrotoluol entstehende isomere Azoxytoluole.

[Vorläufige Mittheilung.]

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

Obgleich unserer heutigen Theorie nach sechs Isomeren der Azoxytoluole existenzfähig sind, da ja die Methylgruppe symmetrisch oder asymmetrisch in beiden Benzolkernen vertheilt sein kann, so beschränkt sich doch unsere Kenntniss über diese Körper auf wenige Angaben, welche durch die Untersuchungen von Melms und Petriew [2]) festgestellt wurden und die grösstentheils einander widersprechen. Die Unsicherheit der Daten hat ihren Grund darin, dass zu jener Zeit, in welcher die Untersuchungen angestellt wurden, die Beschaffung eines reinen Ortho- und Paranitrotoluols fast unmöglich war. Melms hat zuerst mit Natriumamalgam aus Paranitrotoluol (oder

---

[1]) Diese Berichte XXI, 2874.

[2]) Melms, Diese Berichte III, 549. Petriew, Diese Berichte VI, 557 u. a. a. O. frühere Arbeiten Jaworsky, J. B. 1864, 527. Werigo ib. 1866, 465.

festem, wie es damals hiess) einen Körper erhalten, der von uns auf andere Art dargestellt wurde und welcher zweifellos ein Azoxytoluol ist. Der Schmelzpunkt desselben ist 70° C.

Petriew erhielt ein Azoxytoluol, dessen Schmelzpunkt 59° C. war und welches wahrscheinlich identisch ist mit dem Orthoazoxytoluol aus Orthonitrotoluol, welches letztere bei der Reduction einen bei 59—60° C. schmelzenden Körper liefert.

Bei der Darstellung des Paraazotoluols aus Paranitrotoluol mit Zinkstaub und wässeriger Natronlauge, die Einer von uns [1]) in den Berichten der Kais. Akademie zu Wien beschrieb, haben wir stets mehrere Producte bekommen, die intermediäre Reductionsproducte des Nitrotoluols sind und von denen zwei der Formel: $C_{14}H_{14}N_2O$ entsprechen. In der oben citirten Abhandlung wurde die Vermuthung ausgesprochen, dass die Körper vielleicht polymer sind oder dass eine analoge Isomerie vorliegt wie zwischen Paraazotoluol und dem rothen Körper, der durch Oxydation von Paraamidotoluol mit Ferridcyankalium, sowie auch durch Einwirkung von Kaliumdichromat auf schwefelsaures Toluidin entsteht; dieser letztere Körper entspricht der Formel $C_{28}H_{28}N_4$ und ist, wie Klinger und Pitschke nachgewiesen: $C_{21}H_{14}(NH_2)_2N = NC_6H_4CH_3$.

Unsere Annahme, dass ein polymeres Azoxytoluol vorliegt, wurde aus später anzugebenden Gründen nicht bestätigt.

Die Darstellung und Eigenschaften der Reductionsproducte sind im Kurzen folgende:

Wenn man das Rohproduct der Einwirkung von Zinkstaub und Natronlauge auf reines Paranitrotoluol in viel Eisessig löst, so krystallisirt beim Erkalten ausschliesslich Paraazotoluol vom Schmelzpunkte 144° C. Engt man die Mutterlauge ein, so krystallisirt ein zweites Product, welches ein Gemisch mehrerer Substanzen ist. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol kann zuerst ein rother, in Nadeln krystallisirender, bei 109—110° C. schmelzender Körper isolirt werden, der dem Azotoluol sehr ähnlich sieht; dann scheidet sich ein bei 75° C. schmelzender, in orangegelben Nadeln krystallisirender Körper aus, weiter ein bei 70° C. schmelzendes Azoxytoluol, identisch mit dem von Melms gefundenen und schliesslich durch Fällen der letzten Mutterlauge mit Wasser, ein bei 126° schmelzendes, in Tafeln krystallisirendes Hydrazotoluol aus, das bei der Oxydation wieder Paraazotoluol giebt und in Petroleumäther fast unlöslich ist, während die vorigen Producte sämmtlich leicht von Petroleumäther (Siedepunkt 48—60°) aufgenommen werden. Es ist dies das von Werigo zuerst dargestellte Parahydrazotoluol.

---

[1]) J. V. Janowsky, Studie über Azotoluole, Ber. d. Kaiserl. Akad. Bd. XCVII, Juli 1888, S. 613 u. ff.

Sowohl das bei 75° C. schmelzende Product, als auch das bei 70° C. schmelzende, entsprechen der Formel $C_{14}H_{14}N_2O$ und liegt somit eine Isomerie vor. Da eine Moleculargewichtsbestimmung mittelst der üblichen Methoden nicht zulässig ist, zerfallen doch bekanntlich die Azoxykörper beim Erhitzen über den Schmelzpunkt, so ersuchten wir Hrn. Geheimrath Prof. Victor Meyer eine Moleculargewichtsbestimmung nach der Raoult'schen Methode in seinem Laboratorium ausführen zu lassen, welchem Ersuchen auf liebenswürdigste Art stattgegeben wurde.

Beifolgende Daten, welche uns Hr. Dr. Auwers, der sich der Mühe unterzog, die Bestimmungen auszuführen, übermittelte, beweisen, dass beide Azoxytoluole, von denen wir das bei 70° C. schmelzende als α-Azoxytoluol und das bei 75° C. schmelzende als β-Azoxytoluol bezeichnen wollen, dasselbe Moleculargewicht besitzen.

Erstarrungspunkt des Eisessigs 14°, 755.

Angewandt 0.921 g α-Azoxytoluol in 92.25 g Eisessig.

	Gefunden		
E	C	A	M [1]
14°, 575	0.180	0.180	216
14°, 570	0.185	0.185	211
		0.1825	213

Zugesetzt 0.978 g Substanz.

	Gefunden		
E	C	A	M
14°, 380	0.190	0.179	218
14°, 375	0.195	0.184	212
		0.1815	215

	Ber. für $C_{14}H_{14}N_2O$	Gefunden im Mittel
A	0.173	0.182
M	226	214

β-Azoxytoluol.

Erstarrungspunkt des Eisessigs 14°, 755.

Angewandt 0.7675 g Substanz in 90.1 g Eisessig.

	Gefunden		
E	C	A	M
14°, 600	0.155	0.182	214
14°, 600	0.155	0.182	214
		0.182	214

Zugesetzt 0.640 g Substanz.

[1]) E = Erstarrungspunkt der Lösungen,
C = die beobachtete Depression,
A = die für 1 g Substanz und 100 g Eisessig berechnete Depression.
M = das berechnete Moleculargewicht.

Gefunden			
E	C	A	M
14°, 475	0.125	0.176	222
14°, 475	0.125	0.176	222
		0.176	222

Ber. für $C_{14}H_{14}N_2O$		Gefunden im Mittel
A	0.173	0.179
M	226	218

Die Fehlergrenzen der Methode sind somit nicht erreicht und beide Körper entsprechen derselben Formel.

Das bei 75° C. schmelzende β-Azoxytoluol entsteht auch beim Oxydiren des Paraazotoluols in Eisessig mit wenig [1]) rauchender Salpetersäure; es bildet orangegelbe Nadeln, welche besonders schön aus Petroleumäther krystallisiren — aus allen Lösungsmitteln erhält man es in Nadeln oder Prismen, die monosymmetrisch sind und aus einer Combination von ∞P, —P ∞P̆∞ bestehen. Unter dem Mikroskope krystallisiren die Lösungen in sternförmig gruppirten Nadeln.

Die Elementaranalyse gab 74.51, 74.35 = Kohlenstoff und 6.40 bis 6.44 = Wasserstoff, der Theorie nach 74.34 = Kohlenstoff, 6.20 = Wasserstoff.

Das bei 70° C. schmelzende α-Azoxytoluol bildet aus Alkohol krystallisirt gelbe Nadeln, aus Petroleumäther schöne tafelförmige Krystalle, die schwefelgelb sind und leichter löslich als das β-Azoxytoluol. Die Krystalle sind nach Messungen, die Hofrath V. v. Zepharovich ausgeführt, eine Combination von

$$\infty\breve{P}\infty\,(a),\ 0P\,(c),\ \infty P\,(p),\ \infty\breve{P}2\,(\pi),\ -P\,(0)$$

$$a:b:c = 1.4979:1:1.0196$$

die Winkel $\beta\,(a, c) = 75^0\,29'$, $p:a = 55^0\,26'$
$0:c = 45^0\,23\frac{1}{2}''$ $p:c = 81^0\,49\frac{1}{2}''$.

Dieses schon früher bekannte Azoxytoluol zeigt eine schwefelgelbe Farbe, während das β-Azoxytoluol orangegelb ist, auch unter dem Mikroskope krystallisiren die Lösungen des α-Azoxytoluol in grossen blassgelben Platten, während das β-Azoxytoluol in sternförmig verwachsenen Nadeln, die aber ebenfalls monosymmetrisch sind, sich ausscheidet.

Schon Melms hat gefunden, dass das Azoxytoluol in rauchender Schwefelsäure löslich ist — es gelang ihm aber nicht, eine Sulfosäure abzuscheiden.

---

[1]) auf 1 Th. Paraazotoluol 3 Th. Salpetersäure, V.-G. 1.51.

Wir sulfirten beide Körper mit Krystallsäure (25 pCt. activ), da gewöhnliche rauchende Schwefelsäure nur bei höherer Temperatur reagirt, bei welcher aber die Azoxytoluole zerstört werden. Die Einwirkung der Säure bei gewöhnlicher Temperatur (15—16°) ist eine energische, beide Körper färben sich smaragdgrün und dann mit der Zunahme der Temperatur auf 80—90° C. wird die Farbe geändert in ein braunroth; die Masse zeigt aber einen metallisch grünen, prächtigen Schimmer. Wir wendeten auf 1 Theil Azoxytoluol 3 Theile Krystallschwefelsäure an, in welche das Präparat nach und nach eingetragen wurde. Wenn die Temperatur von 80—90° C. erreicht, so löst sich die Masse mit gelbrother Farbe in Wasser auf. Verdünnte Säuren fällen die harzartigen Producte unverändert heraus. Bei der Reaction zeigt sich, dass das α-Azoxytoluol in eine Monosulfosäure, das β-Azoxytoluol in eine Disulfosäure verwandelt wird.

Die α-Azoxytoluolsulfosäure bildet eine braunrothe, metallisch glänzende Masse, die nicht krystallisirt erhalten werden konnte; das Kaliumsalz krystallisirt in prachtvollen, goldglänzenden Blättern, das Natronsalz ebenfalls, das Baryt, Blei und Silbersalz sind schwer löslich.

Das Barytsalz gab beim Verbrennen Ba = 18.22 — 18.09 statt 18.04 der Theorie.

Das β-Azoxytoluol giebt eine Disulfosäure, deren Kaliumsalz in gelben Nadeln (die flach sind) sich ausscheidet, alle anderen Salze sind leicht löslich und krystallisiren schlecht. Das Silbersalz lieferte beim Glühen 35.592 g Silber statt 35.667, welche Zahlen einer Disulfosäure entsprechen.

Auch Salpetersäure reagirt auf beide Körper verschieden, wenn sie von 1.41—1.45 Dichte angewendet wird. Rauchende Salpetersäure hingegen liefert schöne Krystalle eines Nitroproductes, das etwa bei 196° schmilzt (194—196°) und aus beiden Azoxytoluolen dargestellt, dem äusseren Aussehen nach gleich ist. — Die krystallographische Untersuchung wird entscheiden, ob wirklich beide Nitroderivate gleich sind oder nicht.

Brom in essigsaurer Lösung bildet mehrere Producte, von denen zwei ebenfalls gleich erscheinen. Die nähere Untersuchung über diese Derivate sind im Gange und behalten wir uns vor, demnächst über diese Körper zu berichten.

Da beide Azoxytoluole, die ungleiche Eigenschaften und Reactionen besitzen, aus Paranitrotoluol entstehen und eine Polymerie nach den angeführten Moleculargewichtsbestimmungen ausgeschlossen ist, so muss entweder angenommen werden, dass eine eigene Art von Isomerie vorliegt, welche durch unsere heutige Formel des Para-Azoxytoluols nicht ausgedrückt werden kann, oder dass bei der Re-

duction eine moleculare Umlagerung stattfindet, worüber nur eingehende Untersuchungen Aufschluss geben können.

Schliesslich fühlen wir uns angenehm verpflichtet, Hrn. Geheimrath Prof. Victor Meyer sowie Hrn. Dr. Auwers für ihre liebenswürdige Unterstützung unseren Dank auszusprechen.

Reichenberg, Chemisches Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule.

---

12. Alfred Einhorn und Clemens Gehrenbeck: Ueber die Paranitrophenylbutincarbonsäure.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der königl. technischen Hochschule zu Aachen.]

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

Unterwirft man den Paranitrozimmtaldehyd der Perkin'schen Reaction, so entsteht die Paranitrophenylbutincarbonsäure,

$$C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\CH:CH.CH:CH.COOH\end{matrix}$$

welche aus verdünntem Alkohol in schwach gelb gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 271° krystallisirt. Als zweifach ungesättigte Säure addirt die Verbindung in normaler Weise unter starker Wärmeentwicklung, 4 Atome Brom und bildet das beständige Paranitrophenylbutincarbonsäuretetrabromid,

$$C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\CHBr.CHBr.CHBr.CHBr.COOH\end{matrix}$$

welches aus Sprit in Blättchen, die erst bei 254° unter Zersetzung schmelzen, erhalten wird.

In bemerkenswerthen Gegensatz zur Paranitrophenylbutinmonocarbonsäure steht die Paranitrophenylbutin-ω-dicarbonsäure

$$C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\CH:CH.CH:C<\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\end{matrix}$$

welche bei der Condensation von Paranitrozimmtaldehyd mit Malonsäure in Eisessiglösung gewonnen wird und aus Eisessig in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 208° krystallisirt. Wenn man diese Verbindung mit überschüssigem Brom bei gewöhnlicher Temperatur zusammenbringt, so gelingt es nicht ein Tetrabromid zu isoliren, vielmehr findet dabei unter bedeutender Temperatursteigerung und

Entbindung von Bromwasserstoff und Kohlensäure eine complicirte Reaction statt, deren Endpunkt die Paranitrophenyl-γ-δ-dibromäthyl-β-bromacrylsäure

$$C_6H_4<^{NO_2}_{CHBr.CHBr.CBr:CH.COOH}$$

ist, welche sich aus verdünntem Alkohol in Blättchen vom Schmelzpunkt 205—206° abscheidet. Dieser Process lässt sich wohl am ungezwungensten erklären, wenn man annimmt, dass derselbe in 3 Phasen verläuft und sich vorübergehend zunächst doch das Tetrabromid der Paranitrophenylbutin-ω-dicarbonsäure bildet, welches aber vermuthlich ein unbeständiger Körper ist, der an einem Kohlenstoffatom ausser 2 Carboxylgruppen noch ein Bromatom gebunden enthält und sofort Bromwasserstoff abspaltet und zwar wird wohl das durch seine besondere Stellung ausgezeichnete Bromatom mit dem benachbarten Wasserstoffatom austreten und dabei intermediär eine ungesättigte Dicarbonsäure entstehen, welche alsdann in der letzten Phase des Processes unter Kohlensäureabspaltung in die Paranitrophenyl-γ-δ-dibromäthyl-β-bromacrylsäure übergeht. Die Annahme, dass die beiden letzten Phasen der Reaction sich etwa in umgekehrter Reihenfolge vollziehen würden und die Kohlensäureabspaltung vor der Bromwasserstoffentbindung erfolgte, ist deshalb unwahrscheinlich, weil in diesem Falle das vorher erwähnte, überschüssigem Brom gegenüber beständige Paranitrophenylbutincarbonsäuretetrabromid entstehen müsste, welches aber nicht beobachtet wurde. Uebrigens lässt sich dieses Tetrabromid auf anderem Wege ebenfalls leicht in die Paranitrophenyl-γ-δ-dibromäthyl-β-bromacrylsäure überführen, löst man dasselbe nämlich bei gewöhnlicher Temperatur in Soda auf, so fällt sehr bald das in Blättchen krystallisirende schwer lösliche Natronsalz dieser Säure aus; behandelt man letztere indessen bei Wasserbadtemperatur weiter mit kohlensauren Alkalien, so spaltet sie ein zweites Molekül Bromwasserstoff ab und geht wahrscheinlich in die Paranitrophenyldibrombutincarbonsäure

$$C_6H_4<^{NO_2}_{C_2HBr.CBr:CH.COOH}$$

über, welche aus Eisessig in hellgelben Blättchen vom Schmelzpunkt 242—244° krystallisirt.

In der Absicht aus der Paranitrophenylbutin-ω-dicarbonsäure ein Dihydrobromid herzustellen, welches bei der Einwirkung von Soda möglicherweise ein Doppellacton hätte liefern können, haben wir Bromwasserstoffsäure auf diese Verbindung einwirken lassen. Dabei stellte es sich bald heraus, dass die Addition zweier Moleküle Halogenwasserstoff nur unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlensäure

erfolgt und statt der erwarteten Verbindung das bei 146—147° schmelzende Paranitrophenylbutincarbonsäuredihydrobromid

$$C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\C_2BrH_3.CHBr.CH_2.COOH\end{matrix}$$

entsteht. Dass diese Verbindung das Bromatom des einen angelagerten Moleküls Bromwasserstoff am β-Kohlenstoffatom und das Wasserstoffatom am α-Kohlenstoffatom enthält folgt aus ihrer Fähigkeit β-Lactone zu bilden, hingegen hat sich die Frage, in welcher Weise sich das zweite Molekül Bromwasserstoff addirt, experimentell nicht entscheiden lassen.

Wenn man das Paranitrophenylbutincarbonsäuredihydrobromid vorsichtig unter Vermeidung eines Ueberschusses mit Soda neutralisirt, so scheiden sich aus der wässrigen Flüssigkeit über Nacht weisse Täfelchen des bei 146° schmelzenden β-Lactons der Paranitrophenylbromäthylmilchsäure

$$C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\C_2H_3Br.\underset{\dot{O}}{\dot{C}}H.\underset{CO}{\dot{C}}H_2\end{matrix}$$

ab, welche sich in einer Mischung von Alkohol und Essigäther leicht auflösen und bei Zugabe von überschüssiger Soda schon in der Kälte leicht Bromwasserstoff abgeben und in das bei 110—111° schmelzende Lacton der Paranitrophenylvinyl-β-oxypropionsäure

$$C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\CH:CH.\underset{\dot{O}}{\dot{C}}H.\underset{CO}{\dot{C}}H_2\end{matrix}$$

übergehen, eine Substanz, welche mit grösster Leichtigkeit auch direct aus dem Paranitrophenylbutincarbonsäuredihydrobromid beim Auflösen in überschüssiger Soda erhalten werden kann.

Die Bildung dieser beiden β-Lactone ist insofern nicht ohne Interesse als sie zeigt, dass bei der vorliegenden und vielleicht auch bei anderen gesättigten aromatischen Nitrosäuren, die ausser am β noch an einem entfernten Kohlenstoffatom Halogen enthalten bei der Einwirkung von Soda der Lactonschluss nur vermittelst desjenigen Halogenatoms erfolgt, welches der Carboxylgruppe am nächsten gelegen ist.

Ueber die Einzelheiten dieser Untersuchung werden wir demnächst in den Annalen der Chemie ausführlich berichten.

13. C. Hell und W. Mayer: Ueber die Einwirkung von feinvertheiltem Silber auf Monobromisovaleriansäureäthylester.

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

Bei den analogen Versuchen, welche von den Einen von uns über die Einwirkung von feinvertheiltem Silber auf den Ester der Monobromisobuttersäure und -normalbuttersäure im Verein mit Wittekind[1]), Waldbauer[2]) und Mühlhäuser[3]) angestellt wurden, hat sich die auffallende Thatsache ergeben, dass ausser der Zurückbildung einer überwiegenden Menge Buttersäure eine ungesättigte, um zwei Wasserstoffatome ärmere Säure nebst ihren Polymeren und zwei isomere Dicarbonsäuren erhalten werden, deren Entstehung damals nur unter Annahme weitgehender Atomverschiebungen zu erklären war. Die inzwischen durch Le Bel und van 't Hoff gegebene Lehre vom asymmetrischen Kohlenstoffatom, sowie die neueren Vorstellungen über die Gruppirung der Atome im Raum, welche wir Wislicenus[4]) verdanken, haben es möglich gemacht, für die aus der normalen Brombuttersäure entstehenden isomeren Verbindungen eine zureichende Erklärung zu geben; dagegen reichen diese Vorstellungen nicht aus, um die bei der Einwirkung des Silbers auf die Monobromisobuttersäure beobachteten Isomerieverhältnisse zu erklären.

Wir haben es daher für wichtig und interessant gehalten auch noch bei anderen gebromten Fettsäuren die Reaction zu studiren, um durch diese Verallgemeinerung möglicher Weise neue Anhaltspunkte für den Vorgang der Reaction selbst zu gewinnen.

Unsere Untersuchungen erstrecken sich vorläufig auf die gewöhnliche Isovaleriansäure, welche in genügender Reinheit vom Siedepunkte 173—174° im Handel zu haben ist.

Die Einwirkung des Broms auf die Valeriansäure wurde zum Theil mit, zum Theil ohne Mitwirkung von amorphem Phosphor ausgeführt. In letzterem Fall wurde die Mischung von Brom- und Valeriansäure in starkwandigen Röhren auf 120° erhitzt, wobei schon nach 4 bis 5 Stunden die Einwirkung vollendet ist. Der dickflüssige Röhreninhalt wurde mit absolutem Alkohol ausgespült und nach der gewöhnlichen Weise durch Einleiten von Salzsäuregas verestert, der Bromvaleriansäureester hierauf im Wasserdampfstrom überdestillirt und getrocknet.

Der Bromisovaleriansäureäthylester ist eine vollkommen farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von nicht unangenehmem Ge-

---

[1]) Diese Berichte VII, 319.

[2]) Diese Berichte X, 2229.

[3]) Diese Berichte VI, 28; XIII, 473, 479.

[4]) Ueber die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen Leipzig 1887.

ruch, welche unter geringer Zersetzung zwischen 185—190° uncorr. [1]) bei 740 mm mittlerem Barometerstand siedete. Derselbe wurde in Portionen von 40 g mit einer gleichen Menge feinvertheilten Silbers zusammengebracht, welches letztere durch Reduction von Chlorsilber mit Eisenblechen, sowie nachheriges Auskochen mit verdünnter Salzsäure und Trocknen des ausgewaschenen Silberschlamms an der Luft und zuletzt bei 100° dargestellt worden war.

Durch Vorversuche hatte sich ergeben, dass bei Anwendung gleicher Mengen Bromvaleriansäureester und Silber die grösste Ausbeute an über 200° siedendem Product erhalten wird, und es wurde daher dieses Mischungsverhältniss bei der Einwirkung im Allgemeinen beibehalten. Die Einwirkung des Silbers findet, besonders im Sonnenlicht, schon bei gewöhnlicher Temperatur unter bedeutender Erwärmung (bis auf 70—80°) statt; sie wurde durch Erhitzen im Oelbade auf 150° beendet, wobei man dafür zu sorgen hat, dass durch öfteres Umschütteln und Umrühren mit dem Glasstab der sich zu Boden setzende schwere Silberschlamm in immer neue Berührung mit der reagirenden Flüssigkeit gebracht wird. Nach etwa 4 stündigem Erhitzen ist die Reaction beendet. Das Product derselben lässt sich nach dem Erkalten von dem fest am Boden haftenden Bromsilber als schmutzig grüne bis braune, fluorescirende, ölige Flüssigkeit abgiessen, der Rest wird durch Extraction mit Aether dem Bromsilber entzogen und nach dem Verdunsten des Aethers dem Hauptproduct hinzugefügt.

Durch sorgfältige, etwa 40 mal wiederholte fractionirte Destillation gelingt es das Reactionsgemisch in die folgenden Fractionen zu zerlegen.

Fraction 38—39°,

nur in geringer Menge auftretend, besteht aus Aethylbromid, welches als ein in Wasser untersinkendes Oel durch seinen Geruch leicht als solches zu erkennen war.

Weitaus in grösster Menge tritt die Fraction 134—135° auf, welche wesentlich aus Valeriansäureäthylester bestand. Durch Verseifen eines Theils wurde Valeriansäure erhalten, welche durch ihren Geruch, sowie auch durch die Analyse eines Silbersalzes (51.47 Silber statt 51.65 Silber) als solche unzweifelhaft festgestellt werden konnte.

Fraction 140—150°.

Zwischen 140—150° ging in geringer Menge ein Ester über, der beim Verseifen eine dickflüssige Säure von stehendem Geruch lieferte, welche erst zwischen 180—185° siedete, in Chloroform gelöst sich

[1]) Volhard giebt (Ann. Chem. Pharm. 242, S. 163) den Siedepunkt des α-Bromisovaleriansäureesters zu 186° an.

mit Brom unter ganz bedeutender Erwärmung verband, und somit aus einer ungesättigten Säure bestehen musste.

Eine Brombestimmung der gebromten Säure, die wegen ihrer geringen Menge nicht völlig rein erhalten werden konnte ergab 55.8 pCt., während sich für Dibromvaleriansäure, $C_5H_8Br_2O_2$, 61.54 pCt. Brom berechnen.

Fraction über 250°.

Ueber 250° ging gleichfalls ein Hauptproduct der Reaction über, welches durch fractionirte Destillation in dem mit einer Wasserstrahlpumpe zu erreichenden Vacuum in zwei Fractionen getrennt werden konnte, von denen die eine unter gewöhnlichem Druck zwischen 260—270°, die andere zwischen 280—300°, letztere nicht ohne partielle Zersetzung destillirt. Der flüchtigere Theil liefert beim Verseifen mit alkoholischem Kali neben unverseift gebliebenem Ester der Hauptsache nach zwei krystallisirte Säuren, von denen die eine mit Wasserdämpfen flüchtig war, die andere dagegen nicht. Der höher siedende Theil dagegen lieferte eine syrupförmige Säure, aus welcher durch Destillation mit Wasserdampf nur noch eine ganz geringe Menge von der flüchtigen, krystallisirbaren Säure und nach längerem Stehen gleichfalls eine nur unbedeutende Quantität von der krystallisirten, nicht flüchtigen Säure erhalten werden konnte.

Der selbst bei längerem Kochen mit alkoholischem Kali unverseift gebliebene Ester wurde mit starker Bromwasserstoffsäure bei etwa 120° im zugeschmolzenen Rohr erhitzt, wodurch unter Bildung von Bromäthyl ein Gemenge der beiden krystallisirbaren Säuren erhalten wurde, welche sich leicht durch Destillation mit Wasserdämpfen trennen liessen.

I. Die mit Wasserdämpfen flüchtige Säure.

Bei der Destillation mit Wasserdämpfen erhält man diese Säure zuerst als ein farbloses Oel, das selbst nach längerem Stehen mit Wasser und an der Luft nicht erstarren will. Durch Ueberführen in die Salze und Wiederabscheidung der Säure daraus erhält man sie jedoch leicht krystallisirt. Sie löst sich leicht in Aether, Alkohol und Chloroform, etwas weniger leicht in Benzol. In kaltem Wasser ist sie schwerlöslich, leichter in heissem und scheidet sich daraus beim Erkalten in dendritischen Krystallen ab. Sie schmilzt beim raschen Erhitzen im Haarröhrchen zwischen 167—168°, spaltet jedoch schon unterhalb dieser Temperatur zwischen 150 und 160°, im Probirröhrchen in grösserer Menge erhitzt, Wasser ab und geht dabei in ein öliges Anhydrid über. Es ist voraussichtlich eben diese leichte Anhydridbildung, welche die Flüchtigkeit der Säure mit den Wasserdämpfen bedingt. Das bei der Destillation mit Wasserdämpfen zuerst erhaltene ölige Product scheint aus dem Anhydrid der Säure zu bestehen.

Die Elementaranalyse der aus der wässerigen Lösung krystallisirten Säure gab folgende Zahlen.

I. 0.355 g Substanz gaben 0.777 g Kohlensäure und 0.287 g Wasser.
II. 0.355 g Substanz gaben 0.775 g Kohlensäure und 0.288 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
C_{10}	59.39	59.71	59.53	pCt.
H_{18}	8.93	8.99	9.01	»
O_4	31.68	—	—	»

Von ihren Salzen haben wir die folgenden dargestellt.

Das Natriumsalz scheidet sich beim Verseifen des Esters der Säure als eine Krystallmasse aus, welche durch Absaugen und Auswaschen mit Alkohol gereinigt werden kann. Dasselbe ist leicht löslich in Wasser.

Das Baryumsalz, $C_{10}H_{16}O_4 . Ba + 5H_2O$, scheidet sich beim Eindampfen der mit Baryumcarbonat neutralisirten Säure in krystallinischen Häuten ab. Gewichtsverlust bei 120° 21.47 pCt. Die obige Formel verlangt 21.07 pCt. Wasser. Baryumgehalt: gefunden 40.62 pCt., berechnet für $C_{10}H_{16}O_4Ba$ 40.65 pCt. Baryum.

100 Theile Wasser lösen bei 17° 7.7 Theile wasserfreies Salz.

Das Strontiumsalz, $C_{10}H_{16}O_4Sr + 3H_2O$, hat ein ähnliches Aussehen. Gewichtsverlust bei 120° 15.58 pCt. Berechnet für obige Formel 15.81 pCt. Wasser. Strontiumgehalt: gefunden 30.12 pCt., berechnet für $C_{10}H_{16}O_4Sr$ = 30.43 pCt. Strontium.

100 Theile Wasser lösen bei 18° 15.3 Theile wasserfreies Salz.

Das Calciumsalz, $C_{10}H_{16}O_4 + 4H_2O$, ist in kaltem Wasser leichter löslich als in warmem. Gewichtsverlust bei 120° gefunden 23.36 pCt. Berechnet für 4 Moleküle Wasser 23.08 pCt. Wasser. Calciumgehalt: gefunden 16.59 pCt., berechnet für $C_{10}H_{16}O_4Ca$ = 16.69 pCt. Calcium.

100 Theile Wasser lösen bei 21° 3.3 Theile wasserfreies Salz.

Magnesiumsalz, $C_{10}H_{16}O_4Mg . 7H_2O$. Gewichtsverlust bei 120° 36.03 pCt., berechnet für 7 Moleküle Wasser 36.00 pCt. Magnesiumgehalt: gefunden 10.62 pCt., berechnet für $C_{10}H_{16}O_4Mg$ 10.71 pCt.

100 Theile Wasser von 20° lösen 10.6 Theile wasserfreies Salz.

Mangansalz, $C_{10}H_{16}O_4Mn + 7H_2O$, fleischfarben, undeutlich krystallinisch. Wird beim Trocknen bei 120° weiss und verliert 32.54 pCt. an Gewicht. Für 7 Moleküle Wasser berechnen sich 33.07 pCt. Mangangehalt: gefunden 21.40 pCt., berechnet für $C_{10}H_{16}O_4Mn$ 21.54 pCt.

100 Theile Wasser von 21° lösen 4.71 Theile wasserfreies Salz.

Kobaltsalz, $C_{10}H_{16}O_4Co + 7H_2O$, lasurblaue undeutlich krystallinische Blättchen, beim Trocknen bei 120° unter Verlust von

32.73 pCt. (berechnet für 7 Moleküle Wasser 32.70 pCt.) amethystfarben werdend. Kobaltgehalt: gefunden 22.37 pCt., berechnet für $C_{10}H_{16}O_4Co$ 22.70 pCt. Kobalt.

100 Theile Wasser lösen bei 24° 8.34 Theile wasserfreies Salz.

Nickelsalz, $C_{10}H_{16}O_4Ni + 5H_2O$, hellgrüne undeutliche Krystallblättchen. Gewichtsverlust bei 120° 26.03 pCt., berechnet für 5 Moleküle Wasser 25.81 pCt. Nickelgehalt: gefunden 22.28 pCt., berechnet für $C_{10}H_{16}O_4Ni$ 22.7 pCt. Nickel.

100 Theile Wasser lösen bei 24° 8.32 Theile wasserfreies Salz.

Zinksalz, $C_{10}H_{16}O_4Zn$. Weisser Niederschlag ohne Krystallwasser. Zinkgehalt: gefunden 24.35 pCt., berechnet für $C_{10}H_{16}O_4Zn$ 24.53 pCt. Zink.

100 Theile Wasser von 24° lösen 0.066 Theile Salz.

Cadmiumsalz, $C_{10}H_{16}O_4Cd + 4H_2O$. Weisser krystallinischer Niederschlag. Gewichtsverlust bei 120° 19.00 pCt., berechnet für $4H_2O$ 19.01 pCt. Cadmiumgehalt: gefunden 35.71 pCt., berechnet für $C_{10}H_{16}O_4Cd$ 35.88 pCt. Cadmium.

100 Theile Wasser lösen bei 20° 0.84 Theile wasserfreies Salz.

Kupfersalz, $C_{10}H_{16}O_4Cu + H_2O$, smaragdgrüner krystallinischer Niederschlag. Wird beim Trocknen unter Verlust von 6.31 pCt. (berechnet für 1 H_2O 6.39 pCt.) gelbgrün. Kupfergehalt: gefunden 23.75 pCt., berechnet für $C_{10}H_{16}O_4Cu$ 23.95 pCt. Kupfer.

100 Theile Wasser von 24° lösen 0.099 Theile wasserfreies Salz.

Bleisalz, $C_{10}H_{16}O_4Pb$, weisser wasserfreier Niederschlag. Bleigehalt: gefunden 50.62 pCt., berechnet für $C_{10}H_{16}O_4Pb$ 50.84 pCt. Blei.

100 Theile Wasser von 19° lösen 0.058 Theile Salz.

Silbersalz, $C_{10}H_{16}O_4Ag_2$. Weisser Niederschlag. Silbergehalt: gefunden 51.86 pCt., berechnet 51.90 pCt. Silber.

100 Theile Wasser von 20° lösen 0.062 Theile Salz.

II. Die mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Säure.

Dieselbe scheidet sich beim Verdunsten des Rückstandes von der Destillation der flüchtigen Säure in harten, körnigen und durchscheinenden Krystallen ab, welche sich gleichfalls leicht in Alkohol und Chloroform lösen. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich, leichter in heissem Wasser. Aus Benzol krystallisirt sie in schneeweissen, körnigen Krystallen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 199—200°. Beim Erhitzen bildet sie kein Anhydrid. Sie lässt sich im Schwefelsäurebad in einem Probierröhrchen bis gegen 210° erhitzen, ohne dass Wasserabspaltung oder Entwicklung von Kohlensäure zu bemerken wäre; die geschmolzene Säure beginnt bei dieser Temperatur zugleich in nadelförmigen Krystallen zu sublimiren. Die sublimirte Säure schmilzt bei 197° und besteht daher wohl aus unveränderter Säure.

Die Elementaranalyse der aus Wasser umkrystallisirten Säure ergab folgende Zahlen:

0.224 g Substanz gab 0.488 g Kohlensäure und 0.189 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C_{10}	59.39	59.36 pCt.
H_{16}	8.93	9.37 »
O_4	31.68	— »

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat zeigte sich, dass in die mit Natriumcarbonat neutralisirte, wässerige Lösung der Säure, so viel bei der geringen Substanzmenge bestimmt werden konnte, ca. 8—9 Moleküle Sauerstoff nach längerem Kochen eintraten. Es hatte sich hierbei wahrscheinlich Essigsäure gebildet; eine Analyse des in Nadeln krystallisirten Silbersalzes war indessen bei der geringen Menge Material nicht möglich. Von ihren Salzen haben wir die folgenden dargestellt.

Das Baryumsalz, $C_{10}H_{16}O_4Ba + 2H_2O$, wurde ebenfalls durch Eindampfen der mit Baryumcarbonat neutralisirten Säure in krystallinischen Häuten abgeschieden. Gewichtsverlust bei 120° gefunden 9.64 pCt., berechnet für 2 Moleküle Wasser 9.69 pCt. Wasser. Baryumgehalt: gefunden 40.53 pCt., berechnet für $C_{10}H_{16}OBa$ 40.65 pCt. Baryum.

Das Strontiumsalz, $C_{10}H_{16}O.Sr + 4H_2O$, wurde ebenso dargestellt. Der Gewichtsverlust bei 120° betrug 20.06 pCt., berechnet auf 4 Moleküle Krystallwasser 20.03 pCt. Wasser. Strontiumgehalt des wasserfreien Salzes: gefunden 30.26 pCt., berechnet für $C_{10}H_{16}O_4Sr$ 30.43 pCt. Strontium.

Die Löslichkeitsbestimmung ergab:

100 Theile Wasser lösen bei 19° 16.6 Theile wasserfreies Salz.

Calciumsalz, $C_{10}H_{16}O_4Ca + 2H_2O$. Gewichtsverlust bei 120° 12.82 pCt., für 2 Moleküle Wasser berechnet sich 13.04 pCt. Calciumgehalt: 16.47 pCt., berechnet für $C_{10}H_{16}O_4Ca$ 16.69 pCt. Calcium.

100 Theile Wasser lösen bei 14° 5.7 Theile wasserfreies Salz.

Magnesiumsalz, $C_{10}H_{16}O_4Mg + 5H_2O$, trocknet zu undeutlich krystallinischen Häuten ein. Gewichtsverlust bei 120° 29.01 pCt., berechnet für 5 Moleküle Wasser 28.66 pCt. Magnesiumgehalt: gefunden 10.59 pCt., berechnet für $C_{10}H_{16}O_4Mg$ 10.71 pCt. Magnesium.

100 Theile Wasser lösen bei 15° 12.5 Theile Salz.

Mangansalz, $C_{10}H_{16}O_4Mn + 3H_2O$. Weisses, undeutlich krystallinisches Salz. Gewichtsverlust bei 120° 17.34 pCt., für 3 Moleküle Wasser berechnet sich 17.98 pCt. Beim Stehen über Schwefelsäure verliert das lufttrockene Salz 1 Molekül Wasser. Mangangehalt: gefunden 21.43 pCt. (als MnS bestimmt), berechnet für $C_{10}H_{16}O_4Mn$ 21.54 pCt. Mangan.

100 Theile Wasser lösen bei 25° 5.9 Theile Salz.

Nickelsalz, $C_{10}H_{16}O_4Ni + 4H_2O$, hellgrün, krystallinisch. Gewichtsverlust bei 120° 21.71 pCt., für 4 Moleküle Wasser berechnet sich 21.77 pCt. Beim Stehen über Schwefelsäure verliert das lufttrockene Salz die Hälfte dieses Wassers. Nickelgehalt: gefunden 22.22 pCt. (elektrolytisch bestimmt), berechnet für $C_{10}H_{16}O_4Ni$ 22.70 pCt. Nickel.

100 Theile Wasser lösen bei 25° 4.7 Theile wasserfreies Salz.

Kobaltsalz, $C_{10}H_{16}O_4Co + 3H_2O$. Gewichtsverlust bei 120° 17.10 pCt., berechnet für 3 Moleküle Wasser 17.27 pCt. Beim Stehen über Schwefelsäure geht 1 Molekül Wasser fort. Kobaltgehalt: gefunden 22.54 pCt., berechnet für $C_{10}H_{16}O_4Co$ 22.70 pCt. Kobalt.

100 Theile Wasser lösen bei 23° 6.65 Theile wasserfreies Salz.

Zinksalz, $C_{10}H_{16}O_4Zn$, enthält kein Krystallwasser. Zinkgehalt: gefunden 24.32 pCt., berechnet für $C_{10}H_{16}O_4Zn$ 24.53 pCt. Zink.

100 Theile Wasser lösen bei 13° nur 0.195 Theile Salz.

Cadmiumsalz, $C_{10}H_{16}O_4Cd + 3H_2O$. Gewichtsverlust bei 120° 14.28 pCt., 3 Moleküle Wasser verlangen 14.74 pCt. Cadmiumgehalt: gefunden 35.69 pCt., berechnet für $C_{10}H_{16}O_4Cd$ 35.88 pCt. Cadmium.

100 Theile Wasser lösen bei 31° 2.292 Theile wasserfreies Salz.

Kupfersalz: $C_{10}H_{16}O_4Cu$. Blaugrüner wasserfreier Niederschlag. Kupfergehalt: gefunden 23.76 pCt., berechnet für $C_{10}H_{16}O_4Cu$ 23.95 pCt. Kupfer.

100 Theile Wasser lösen nur 0.024 Theile Salz.

Bleisalz, $C_{10}H_{16}O_4Pb$. Weisser Niederschlag ohne Krystallwasser. Bleigehalt: gefunden 50.43 pCt., berechnet für $C_{10}H_{16}O_4Pb$ 50.84 pCt. Blei.

100 Theile Wasser lösen bei 13° 0.045 Theile Salz.

Silbersalz, $C_{10}H_{16}O_4Ag_2$. Weisser, ziemlich lichtbeständiger Niederschlag. Silbergehalt: gefunden 51.88 pCt., berechnet 51.90 pCt Silber.

100 Theile Wasser lösen bei 13° 0.046 Theile Salz.

III. Syrupförmige Säure.

Die syrupförmige Säure wird vorzugsweise aus den zwischen 280—300° und darüber siedenden Antheilen der fractionirten Destillation des bei der Einwirkung von metallischem Silber auf Bromisovaleriansäureäther erhaltenen Estergemisches durch Verseifung mit Alkali erhalten. Nachdem durch anhaltende Destillation mit Wasserdampf noch eine kleine Menge flüchtiger Säure entfernt und durch längeres Stehenlassen auch noch etwas von der nicht flüchtigen Säure in körnigen Krystallen sich abgeschieden hatte, hinterblieb ein dicker Syrup, welcher sich bei wiederholter Behandlung mit siedendem Wasser theil-

weise löste, während ein braungefärbter, immer harzartiger werdender Rückstand hinterblieb. Aus der wässrigen Lösung schied sich dagegen ein nur gelblich gefärbter Syrup ab. Durch wiederholte Behandlung mit Wasser in der angedeuteten Weise wurde schliesslich ein in Wasser ziemlich leicht löslicher, kaum gefärbter, syrupförmiger Körper und ein in Wasser kaum lösliches, braun gefärbtes, weiches Harz erhalten, welche sich beide sehr leicht in Alkalien lösten. Zu ihrer weiteren Reinigung wurden sie in die Calciumsalze verwandelt, indem die ammoniakalische Lösung der beiden Säuren mit Chlorcalcium versetzt und auf dem Wasserbad eingedampft wurde. Hierbei wurde aus der schwach gefärbten, syrupförmigen Säure ein in perlmutterglänzenden feinblätterigen Kryställchen sich ausscheidendes verhältnissmässig, besonders in kaltem Wasser leicht lösliches Calciumsalz erhalten, aus welchem durch verdünnte Säuren wieder die syrupförmige Säure abgeschieden wurde, welche auf keinerlei Weise zum Krystallisiren zu bringen war. Aus dem dunkelgefärbteren Harze wurde ein in erweichenden und zusammenballenden Krystallhäuten sich abscheidendes, schwer lösliches Calciumsalz gewonnen, das bei der Zersetzung wieder die dunkelgefärbte harzartige Verbindung gab.

Von der erstgenannten Säure, welche den Eindruck genügender Reinheit machte, wurde eine Analyse der freien Säure sowie ihres Silbersalzes ausgeführt.

I. 0.369 g Substanz gaben 0.808 g Kohlensäure und 0.269 g Wasser.
II. 0.401 g » » 0.877 g » » 0.300 g »
III. 0.432 g Silbersalz hinterliessen beim Glühen 0.225 g Silber.
IV. 0.334 g » » » » 0.174 g »

	in Procenten			
	I.	II.	III.	IV.
C	59.72	59.66	—	—
H	8.10	8.30	—	—
Ag	—	—	52.08	52.10

Diese Zahlen stimmen am besten mit der Formel $C_5H_8O_2$ bezw. $C_{10}H_{16}O_4$, welche für die freie Säure C = 59.99, H = 8.02, für das Silbersalz Ag = 51.90 verlangt, überein, passen dagegen weniger gut auf die Formel der wasserstoffreicheren Säure, $C_{10}H_{18}O_4$, so dass mit grosser Wahrscheinlichkeit angenommen werden darf, dass nicht eine weitere Modification der Diisopropylbernsteinsäure, sondern eine polymerisirte Dimethylacrylsäure vorliegt, in Uebereinstimmung mit früheren bei der analogen Einwirkung des Silbers auf den Bromisobuttersäureester gemachten Beobachtungen, bei welchen gleichfalls ein derartiges Polymerisationsproduct nachgewiesen werden konnte. Die beiden bei der Verseifung des hochsiedenden Theils beobachteten, durch ihre verschiedene Löslichkeit und Consistenz, sowie durch das verschiedene Aussehen ihrer Calciumsalze sich unterscheidenden Pro-

ducte stehen wahrscheinlich in einem solchen Verhältniss zu einander, dass die weniger zähflüssige und leichter lösliche Säure das zweifache, die dickflüssigere schwerer lösliche Säure dagegen das dreifache oder ein noch höheres Polymerisationsproduct der Dimethacrylsäure repräsentirt. Ein ungesättigtes Verhalten zeigt weder die eine noch die andere Säure, indem die Lösung in Chloroform kein Brom mehr aufnimmt. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat werden rasch ca. 15 Moleküle Sauerstoff aufgenommen. Als Oxydationsproducte konnten ausser Kohlensäure, eine erhebliche Menge Valeriansäure und Essigsäure, sowohl durch ihren Geruch als durch Ueberführung in die Silbersalze nachgewiesen werden. Daneben entsteht noch eine geringe Menge einer festen mit Wasserdämpfen flüchtigen Säure, die nach ihrem Schmelzpunkt mit der Diisopropylbernsteinsäure identisch war, und deren Auftreten sich wahrscheinlich dadurch erklärt, dass die syrupförmige Säure trotz der Behandlung mit Wasserdampf immer noch eine kleine Menge dieser von dem Oxydationsmittel schwerer angreifbaren Säure enthält.

Aus den mitgetheilten Versuchen geht hervor, dass die Einwirkung des fein vertheilten Silbers auf den Monobromvaleriansäureester in einer ganz analogen Weise erfolgt, wie auf den Brombuttersäureester. Neben einer reichlichen Zurückbildung des reinen Valeriansäureesters findet sich eine verhältnissmässig kleine Menge des ungesättigten Dimethacrylsäureesters vor, wohl nur deshalb, weil die Hauptmenge desselben sich polymerisirt und in schwer oder nicht flüchtige Producte von doppeltem und mehrfachem Moleculargewicht übergeht. Zusammen genommen dürften diese Produkte nahezu der Menge der zurückgebildeten Valeriansäure entsprechen. Ein weiterer Theil des Bromvaleriansäureesters wird in den Ester zweier isomeren Dicarbonsäuren von der Zusammensetzung der Sebacinsäure übergeführt, welche nach ihrer Verseifung durch ihre verschiedene Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen getrennt werden können.

Was die Constitution der beiden letzteren anbelangt, so ist es auf Grund der van't Hoff'schen Lehre von der Asymmetrie des Kohlenstoffatoms und der neuestens von Wislicenus gegebenen Erweiterung dieser Theorie, nicht mehr schwer eine Erklärung für das Auftreten von zwei isomeren symmetrischen Diisopropylbernsteinsäuren zu geben. Wie die symmetrische Dimethylbernsteinsäure nach den Beobachtungen von Weidel und Brix[1]), Otto und Beckurts[2]), Otto und Rössing[3]), Bischoff und Rach[4]) und ebenso die Diäthylbernstein-

[1]) Monatsh. Chemie 8, 611.
[2]) Diese Berichte XVIII, 838.
[3]) Diese Berichte XX, 2736.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 234, 54.

säure[1]) in zwei isomeren Modificationen zu existiren vermag, so muss eine derartige Isomerie auch bei der durch Einwirkung von Silber- auf Bromisovaleriansäure entstehenden Diisopropylbernsteinsäure vorausgesetzt werden.

Gegen diese Anschauungen erheben sich jedoch noch einige nicht unwichtige Bedenken, die wir hier nicht unerwähnt lassen dürfen.

Erstens besteht die Einwirkung des metallischen Silbers auf die halogenirten Fettsäureester nicht in einer einfachen Herausnahme des Halogenatoms und Verkettung der freiwerdenden Kohlenstoffaffinitäten, sondern der Vorgang bei der Reaction ist ein viel complicirterer, wie schon die Zurückbildung der Fettsäure und die Bildung ungesättigter Säuren und ihrer Polymerisationsproducte erkennen lässt. Es ist daher nicht ausgeschlossen, dass bei der obigen Reaction Atomverschiebungen eintreten, wodurch ganz anders constituirte Producte auftreten, als der Voraussetzung entspricht.

Zweitens ist ein Haupteinwand gegen die auf die van't Hoff-Wislicenus'sche Hypothese sich stützende Erklärung dieser räthselhaften Isomerieverhältnisse der, dass nach den Beobachtungen, die der eine von uns in Gemeinschaft mit A. Waldbauer schon vor mehr als einem Jahrzehnt gemacht, und auf der Naturforscherversammlung in München mitgetheilt hatte, bei der Einwirkung des Silbers auf den ganz reinen Bromisobuttersäureester ebenfalls zwei isomere Dicarbonsäuren entstehen, obgleich in diesem Falle eine Asymmetrie der Kohlenstoffatome nicht vorhanden ist.

Rechnet man noch drittens dazu die Verschiedenheit bezüglich der Anhydridbildung, welche die beiden Isomeren so charakteristisch unterscheidet, und welche nicht in dem Maasse vorhanden sein könnte, wenn, wie die Wislicenus'sche Theorie annimmt, die durch einfache Bindung vereinigten Kohlenstoffatome um die gemeinschaftliche Axe drehbar wären; so lässt sich in der That schwer begreifen, warum in dem einen Falle das Anhydrid mit der grössten Leichtigkeit beim Erhitzen entsteht, während es im andern Falle durch blosses Erhitzen auf die gleiche Temperatur gar nicht erhalten werden kann. Man sollte vielmehr erwarten, dass durch geeignete Drehung der Kohlenstoffatome im Molekül in beiden Fällen die damit verbundenen Carboxyl-Gruppen in diejenige gegenseitige Lage zu einander kämen, bei welcher die Wasserabspaltung stattfinden kann.

Diese beiden letzteren Thatsachen, die Existenz zweier isomerer Tetramethylbernsteinsäuren, und das so verschiedene Verhalten der iso-

---

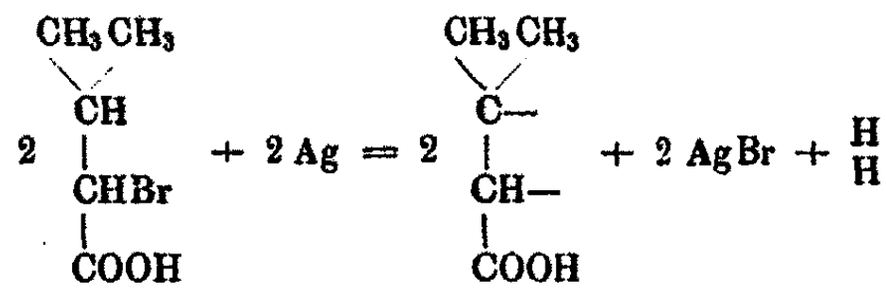
[1]) Bischoff, diese Berichte XX, 2988; XXI, 2102.
R. Otto, Ann. Chem. Pharm. 239, 282.
Hjelt, diese Berichte XX, 3078.
Bischoff und Hjelt, diese Berichte XXI, 2097.

meren symmetrischen Dialkylbernsteinsäuren bei der Anhydridbildung durch Erhitzen, zwingen daher zu der schon von Victor Meyer[1]) ausgesprochenen Annahme, dass eine freie Rotation gestattende Verkettung einfach gebundener Kohlenstoffatome nicht immer vorhanden zu sein braucht, sondern dass auch eine Art einfacher Bindung vorkommt, bei welcher die freie Beweglichkeit der mit einander verbundenen Atome um eine gemeinschaftliche Axe aufgehoben ist.

Bei dem grossen Interesse, welches diese neue Theorie beansprucht, schien es jedoch vor allen Dingen geboten, auch noch andere Möglichkeiten ins Auge zu fassen, welche eine Erklärung für die bei der Silbereinwirkung auf bromirte Fettsäuren beobachteten Isomerien bieten konnten.

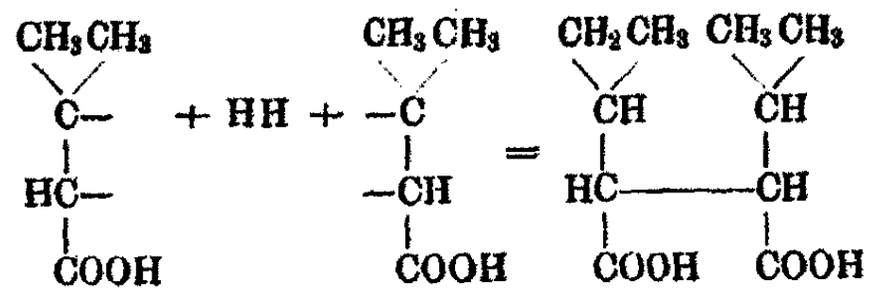
Berücksichtigt man, dass bei der Einwirkung des Silbers auf Monobromvaleriansäureester Dimethylacrylsäureester und Polymere neben verhältnissmässig wenig Diisopropylbernsteinsäureester entstehen, dass ferner das Auftreten von Bromäthyl deutlich nachgewiesen werden kann, so ist auch die Annahme gestattet, dass die Einwirkung des Silbers auf den gebromten Fettsäureester nicht in einer blossen Herausnahme der Bromatome und Verbindung der freiwerdenden Reste besteht, sondern es ist wahrscheinlicher, dass die Reaction ähnlich wie bei der Einwirkung anderer Metalle z. B. Zink oder Kupfer auf organische Halogenverbindungen derartig verläuft, dass zunächst Bromwasserstoff abgespalten wird. Dieser kann zu einem Theil verseifend auf den Ester einwirken, und dadurch die kleine Menge Bromäthyl erzeugen; zum grösseren Theil wird er aber durch das Silber zersetzt, wodurch Wasserstoff frei wird, welcher entweder die durch die Abspaltung von Bromwasserstoff entstandene ungesättigte Säure, bezw. die noch unangegriffen gebliebene, gebromte Fettsäure zu Valeriansäure reducirt, oder indem nur 1 Wasserstoffatom hinzutritt, in einer der Entstehung der Pinakone analogen Weise die Bildung einer zweibasischen Säure veranlasst, wie dies durch folgende Gleichungen veranschaulicht werden soll.

1. Phase der Einwirkung.

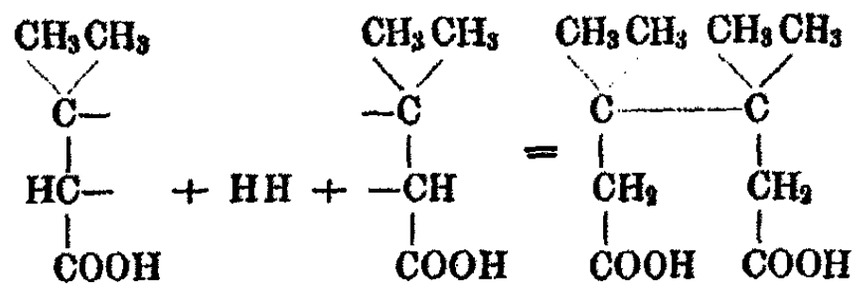


[1]) Diese Berichte XXI, 784 u. 3510.

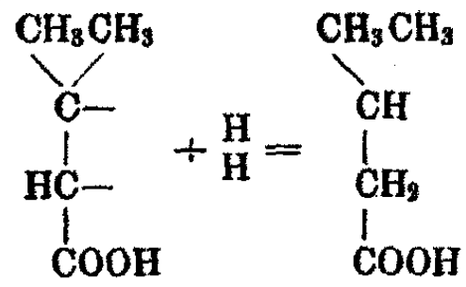
2. Phase der Einwirkung.



oder



Das Auftreten der Valeriansäure erklärt sich dadurch, dass die beiden Wasserstoffatome an 1 Molekül der ungesättigten Säure treten entsprechend dem Schema:



Ist dies der Fall, so ist natürlich für das 2. Molekül der in der 1. Phase durch die Bromwasserstoffabspaltung ungesättigt gewordenen Säure kein Wasserstoff zur Verbindung mehr vorhanden, und es muss daher dieses Molekül durch doppelte Bindung in Dimethacrylsäure bezw. in ein Polymeres derselben übergehen, welche zusammen ungefähr in derselben Menge auftreten werden, wie die zurückgebildete Valeriansäure.

Hat diese Annahme von der Wirkungsweise des Silbers auf die gebromten Fettsäureäther ihre Berechtigung, so lässt sich, wie die beiden oben angegebenen Gleichungen der 2. Phase der Einwirkung zeigen, das Auftreten von zwei isomeren Dicarbonsäuren auch erklären, ohne zu räumlich verschiedenen, im übrigen aber identisch constituirten Molekülen seine Zuflucht nehmen zu müssen.

Die eine durch ihre leichte Anhydridbildung ausgezeichnete Dicarbonsäure wäre die symmetrische Dialkylbernsteinsäure, die andere, welche diese leichte Anhydridbildung nicht zeigt, wäre dagegen gar kein Bernsteinsäurederivat, sondern eine alkylirte Adipinsäure, in dem vorliegenden Fall eine Tetramethyladipinsäure.

In wie weit die hier mitgetheilten Anschauungen berechtigt sind oder nicht, wird sich am besten zeigen, wenn die bei der Einwirkung

des Silbers auf die α-Brompropionsäure entstehenden Producte nochmals einer näheren Untersuchung unterworfen werden, denn in diesem Falle würden, wenn die Einwirkung des Silbers in der durch obige Gleichungen ausgedrückten Weise von Statten geht, die beiden isomeren Dicarbonsäuren aus der symmetrischen Dimethylbernsteinsäure und der wohlbekannten und genügend charakterisirten, normalen Adipinsäure bestehen.

Ich habe daher Herrn Rothberg veranlasst, die schon öfters ausgeführte, aber noch nie in dieser Hinsicht genauer verfolgte Einwirkung des feinvertheilten Silbers auf den Monobrompropionsäureester nochmals genau zu untersuchen.

Stuttgart, December 1888.

Organ. Laborat. der technischen Hochschule.

---

14. Carl Hell und M. Rothberg: Ueber die Einwirkung des feinvertheilten Silbers auf α-Brompropionsäureester.

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

In der vorstehenden Mittheilung über die Einwirkung des Silbers auf Bromvaleriansäureester, wurde die Ansicht ausgesprochen, dass der Vorgang bei dieser Reaction nicht in einer einfachen Wegnahme des Broms, sondern im wesentlichen in einer Bromwasserstoffabspaltung bestehe, und dass auf diese Weise eine ungezwungene Erklärung der bei dieser Reaction auftretenden Producte: Bromäthyl, des Esters der regenerirten Fettsäure, des Esters der um zwei Wasserstoffatome ärmeren ungesättigten Säure bezw. deren Polymerisationsproducten und endlich des Esters zweier Dicarbonsäuren, welche nach heutiger Auffassung als die beiden Modificationen der zwei geometrisch isomeren symmetrischen Dialkylbernsteinsäuren zu betrachten sind, gegeben werde.

Da aber diese Annahme auch die Möglichkeit in sich schliesst, dass die beiden isomeren Dicarbonsäuren nicht nur alkylirte Bernsteinsäuren, sondern auch alkylirte Adipinsäuren sein können, so haben wir es für nöthig gehalten, die schon mehrmals ausgeführte Einwirkung des feinvertheilten Silbers auf den α-Brompropionsäureester nochmals zu wiederholen und die bei dieser Reaction entstandenen Producte aufs genaueste zu studiren, weil hier am ehesten eine Entscheidung über die Isomerie der entstandenen Dicarbonsäuren zu treffen war.

Denn findet in der ersten Phase der Reaction eine Abspaltung von Bromwasserstoff und Zersetzung des letzteren durch das Silber unter Bildung von Wasserstoff statt, entsprechend der Gleichung:

$$2\begin{array}{l}CH_3\\ \dot{C}HBr\\ \dot{C}OOC_2H_5\end{array} + 2\,Ag = 2\begin{array}{l}CH_2-\\ \dot{C}H-\\ \dot{C}OOC_2H_5\end{array} + H_2 + 2\,AgBr$$

so konnte der freie Wasserstoff, entweder indem er sich ganz an das durch die Bromwasserstoffabspaltung ungesättigt gewordene Molekül anlagert, entsprechend dem Schema:

$$\begin{array}{l}CH_2-\\ \dot{C}H-\\ \dot{C}OOC_2H_5\end{array} + \begin{array}{c}H\\ H\end{array} = \begin{array}{l}CH_3\\ \dot{C}H_2\\ \dot{C}OOC_2H_5\end{array}$$

den Propionsäureester regeneriren, oder, indem er sich ähnlich wie bei der Bildung der Pinakone gleichzeitig mit zwei Molekülen des ungesättigten Esters verband, zur Bildung von zwei verschiedenen Dicarbonsäureestern Veranlassung geben, wie dies aus beiden, schematischen Gleichungen zu ersehen ist:

I.

$$\begin{array}{l}CH_2-\\ \dot{C}H-\\ \dot{C}OOC_2H_5\end{array} + H\quad H + \begin{array}{l}-CH_2\\ -\dot{C}H\\ \dot{C}OOC_2H_5\end{array} = \begin{array}{l}CH_3\\ \dot{C}H\\ \dot{C}OOC_2H_5\end{array}\!\!-\!\!\!-\!\!\begin{array}{l}CH_3\\ \dot{C}H\\ \dot{C}OOC_2H_5\end{array}$$

oder

II.

$$\begin{array}{l}CH_2-\\ \dot{C}H-\\ \dot{C}OOC_2H_5\end{array} + H\quad H + \begin{array}{l}-CH_2\\ -\dot{C}H\\ \dot{C}OOC_2H_5\end{array} = \begin{array}{l}CH_2\\ \dot{C}H_2\\ \dot{C}OOC_2H_5\end{array}\!\!-\!\!\!-\!\!\begin{array}{l}CH_2\\ \dot{C}H_2\\ \dot{C}OOC_2H_5\end{array}$$

Im Fall I musste symmetrische Dimethylbernsteinsäure, in dem Fall II dagegen gewöhnliche Adipinsäure entstehen. Da die letztere durch die Untersuchungen des einen von uns genügend charakterisirt ist[1]), so war zu erwarten, dass wenn sich bei dieser Reaction auch nur eine geringe Menge Adipinsäure bilden würde, dies in entscheidender Weise nachgewiesen werden konnte.

Die Einwirkung des feinvertheilten Silbers auf den α-Brompropionsäureester gab somit ein Mittel an die Hand, um über den Verlauf dieser Einwirkung bei anderen gebromten Fettsäuren einen sichereren Aufschluss zu erhalten, als dies bisher der Fall gewesen ist.

---

[1]) Zur Kenntniss der Adipinsäure: W. Dieterle und C. Hell, diese Berichte XVII, 2221.

Die Darstellung der α-Brompropionsäure geschah nach der von dem einen von uns zuerst angeregten[1]) und von Volhard[2]) weiter ausgearbeiteten Methode, durch Zusatz von amorphem Phosphor zu der Propionsäure und Erhitzen des Gemisches mit der nöthigen Menge Brom im Wasserbade am aufsteigenden Kühler.

Nach Vollendung der Reaction wurde durch Zusatz von starkem Weingeist der Ester abgeschieden und dieser durch Destillation im Wasserdampfstrom gereinigt. Der so erhaltene Ester, eine vollkommen farblose Flüssigkeit siedete constant bei 156—160° und bestand somit aus reinem α-Brompropionsäureester.

Je 40 g dieses Esters wurden mit ebensoviel feinvertheiltem Silber am Rückflusskühler in einem Kölbchen bei einer Oelbadtemperatur von 150—160° einige Stunden lang erhitzt. Das Ende der Reaction merkt man an dem zunehmenden Abtropfen in dem Kühlervorstoss verursacht durch die Bildung von unter 150° siedender Nebenproducte. Während der Einwirkung musste das Reactionsgemisch öfters geschüttelt und der zusammengeballte Silberschlamm im Kölbchen mit dem Glasstab durcheinander gerieben werden. Nach dem Erkalten liess sich von dem auf dem Boden des Kölbchens fest abgelagerten Bromsilber das Reactionsgemisch als eine braun gefärbte Flüssigkeit klar abgiessen. Zur vollständigen Gewinnung desselben wurde das Bromsilber in einem Extractionsapparat mit Aether portionsweise so lange extrahirt, bis der abtropfende Aether, auf einem Uhrglas verdunstet, keinen Rückstand mehr hinterliess. Auf diese Weise wurden von uns 600 g α-Brompropionsäureester verarbeitet. Nach mehrmaligem Fractioniren liessen sich aus dem Reactionsgemisch folgende Fractionen isoliren.

1. bei 95—110° erheblich.
2. » 110—140° wenig.
3. » 140—160° erheblich.
4. » 160—225° wenig.
5. » 225—235° } erhebliche Mengen.
6. » 235—250° }
7. » 280—290° }
8. » 290—300° }

Fraction 6 bis 8 liessen sich erst erhalten, nachdem der über 250° siedende Theil des Reactionsgemisches mittelst Destillation im Vacuum von nicht flüchtigem Harz befreit war. Der zwischen 95—110° siedende

---

[1]) Diese Berichte XIV, 891; XXI, 1726. Hr. Zelinsky (siehe diese Berichte XXI, 3401) wird wohl gestatten, die Anwendung des Phosphors bei der Bromirung organischer Säuren als von mir herrührend zu betrachten.

C. Hell.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 242, 141.

Theil bestand im wesentlichen aus Propionsäureester, dem ein bromabsorbirender Körper, zweifellos Acrylsäureester, beigemengt war.

Aus dem zwischen 110 und 200° übergehenden Product konnte durch wiederholtes Fractioniren noch eine erhebliche Menge (160 g, also mehr als 1/4) unveränderten α-Brompropionsäureesters abgeschieden werden, der aufs neue der Einwirkung des Silbers unterworfen wurde.

Die ziemlich erhebliche, 80 g betragende Fraction 225—235° wurde mit alkoholischem Kali verseift, was 4—5 Stunden in Anspruch nahm.

Nach dem Verdunsten des Alkohols und der Zersetzung des Kalisalzes, das als zerfliessliche braungefärbte Masse zurückblieb, mittelst verdünnter Schwefelsäure, wurde das Zersetzungsproduct mit Aether ausgezogen. Der Aether liess nach dem Verdunsten eine krystallinische Masse zurück. Ein Theil derselben ist in Wasser leicht, der andere schwerer löslich, welcher Umstand als Mittel zur Trennung der beiden Säuren dient. Die ganze Masse ist durch ein Oel durchtränkt, das, wie sich später herausstellte, aus einer flüchtigen Säure bestand.

Die nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibende Masse wurde mit Wasserdampf destillirt, wobei geringe Mengen einer flüchtigen Säure übergingen, welche, wie sich später zeigte, aus der höher siedenden Fraction in etwas grösserer Menge gewonnen werden konnte.

Nach Beseitigung dieser flüchtigen Säure, krystallisirte beim Erkalten der Lösung eine schwer lösliche und hochschmelzende Säure heraus, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt wurde, während in der Mutterlauge bei weiterem Eindampfen eine viel leichter lösliche und niedriger schmelzende Säure zurückblieb.

Die schwer lösliche Säure schmolz bei 188°; nach Ueberführung in verschiedene Salze konnte der Schmelzpunkt auf 192—193° erhöht werden.

Die leicht lösliche Säure schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Wasser und zuletzt aus Aether bei 115°, die aus dem Baryumsalz wieder abgeschiedene Säure schmolz bei 119—120°.

Es ist somit kein Zweifel, dass hier die beiden schon länger bekannten isomeren Modificationen der symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren vorliegen, welche so eingehend von Otto und Beckurts[1]), Otto und Rössing[2]), Bischoff und Rach[3]) untersucht worden sind.

Besonderes Interesse bot die Untersuchung der Fraction 240—250°, weil in ihr der Adipinsäureester vermuthet werden konnte. Dieselbe wurde wie die anderen Fractionen mit alkoholischem Kali verseift, das Kalisalz, das als braune dickflüssige Masse zurück blieb, mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und das Zersetzungsproduct mit

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 838.

[2]) Diese Berichte XX, 2736.

[3]) Diese Berichte XVIII, 1202; Ann. Chem. Pharm. 234, 54.

Aether ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb ein gelbes dickes Oel, das nach einigem Stehen wenige Krystalle ausschied.

Beim Destilliren mit Wasserdampf ging eine flüchtige Säure über, nach dem Geruch und der Art des Ueberdestillirens zu schliessen, dieselbe flüchtige Säure, die in der Fraction I (227—235) in geringerer Quantität vorhanden war. Das Destilliren mit Wasserdampf wurde so lange fortgesetzt, bis das übergehende Wasser noch sauer reagirte. Das Destillat wurde mit Ammoniak gesättigt und auf dem Wasserbade, unter öfterem Zusatz von Ammoniak eingeengt, das Ammoniumsalz zersetzt und mit Aether ausgezogen. Der Aether hinterliess nach dem Abdestilliren eine krystallinische Säure, die mit Oel durchtränkt ist. Durch Abpressen zwischen Papier vom Oel befreit und mehrmals aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt, erhielten wir schöne weisse perlmutterglänzende Krystalle, die genau den Schmelzpunkt 96° besassen, und auch nach ihren sonstigen Eigenschaften sowie nach der Analyse ihres Silbersalzes mit dem Pyrocinchonsäureanhydrid, $C_6H_6O_3$, identisch sind.

0.476 g Silbersalz hinterliess 0.286 g Silber = 60.08 pCt.
$C_8H_8O_4Ag_2$ verlangt 60.0 pCt. Silber.

Der von der flüchtigen Säure befreite Rückstand liess sich leicht in eine schwerlösliche und eine leichtlösliche Säure trennen. Wir vermutheten in der letzteren die Adipinsäure vorzufinden, da der Schmelzpunkt der beim Abdunsten der Mutterlauge erhaltenen Säure dem der Adipinsäure sich sehr näherte (145—147°), aber bei wiederholtem Umkrystallisiren zeigte es sich, dass nur die oben beschriebene, leichtlösliche Säure vom Schmelzpunkt 119—120° C. vorlag, welche durch eine kleine Beimengung der schwerer löslichen Säure vom Schmelzpunkt 193° C. verunreinigt war.

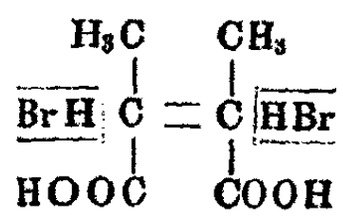
Gewöhnliche Adipinsäure liess sich trotz eingehendster und sorgfältigster Untersuchung nicht nachweisen. Bei der Verseifung der über 250° siedenden Fractionen mit alkoholischem Kali und der Zersetzung des Kalisalzes mit Schwefelsäure, hinterliess der Aether, mit welchem das Zersetzungsproduct ausgezogen wurde, eine syrupförmige Säure von brauner Farbe. Durch Umwandlung in das Baryumsalz und Wiederabscheidung mit Salzsäure wird sie reiner und von hellerer Farbe erhalten. Eine Neigung zum Krystallisiren lässt sich jedoch auch beim längeren Stehen über Schwefelsäure nicht bemerken.

Sie besteht allem Anschein nach aus einer polymeren Acrylsäure, wenn auch, wie es bei der Unreinheit nicht anders zu erwarten war, die Analyse zweier Silbersalze noch keine besonders stimmenden Resultate ergaben.

I. 0.647 g Silbersalz hinterliessen 0.351 g Silber = 57.34 pCt. Silber.
II. 0.432 g Silbersalz hinterliessen 0.254 g Silber = 58.8 pCt. Silber.

Die Formel $^{n}C_3H_3O_2Ag$ verlangt — 60.0 pCt. Silber.

Wie aus diesen Versuchen hervorgeht, verläuft die Einwirkung des metallischen Silbers auf den α-Brompropionsäureester im Allgemeinen ganz analog wie bei den anderen halogenirten Fettsäuren. Ausser einer reichlichen Rückbildung von Propionsäure entstehen Acrylsäure und dessen Polymeren, sowie zwei Dicarbonsäuren neben einander, welche mit den beiden isomeren Modificationen der symmetrischen Dimethylbernsteinsäure identisch sind. Adipinsäure konnte dagegen nicht nachgewiesen werden. Die in der vorstehenden Abhandlung von Hell und Mayer zum Ausdruck gebrachte Ansicht, welche man sich von der Bildung zweier isomeren Dicarbonsäuren machen konnte, kann hiermit nicht die richtige sein, sondern es muss auch in dem Fall, wenn auch, wie wir nach wie vor überzeugt sind, das erste Stadium der Reaction in einer Abspaltung von Bromwasserstoff besteht, die Anlagerung des Wasserstoffs an die ungesättigten Reste in einer ausschliesslich der Bildung der symmetrischen Dialkylbernsteinsäuren entsprechenden Weise erfolgen. In dieser Beziehung bietet das Auftreten der Pyrocinchonsäure einziges Interesse. Es ist zwar von Otto und Beckurts nachgewiesen worden, dass bei genügend langer Einwirkung des Silbers auf die α-Dibrom- resp. Dichlorpropionsäure die Bildung von Pyrocinchonsäure erfolgt, und es könnte möglicherweise das von uns beobachtete Vorkommen auf eine Verunreinigung des α-Brompropionsäureesters mit $\alpha\alpha$-Dibrompropionsäureester zurückzuführen sein. Andererseits spricht jedoch der constante Siedepunkt des angewandten Monobrompropionsäureesters gegen eine Verunreinigung mit Dibrompropionsäureester, wie man denn auch bei der Bromirung von Fettsäuren unter Anwendung von viel Phosphor nur das Monobromsubstitutionsproduct rein zu erhalten pflegt. Es ist daher mindestens ebenso zulässig, das von uns beobachtete Auftreten der Pyrocinchonsäure auf die Abspaltung von Brom und Wasserstoff zurückzuführen, welche nicht an zwei benachbarten, sondern an einem und demselben Kohlenstoffatom vorhanden waren, wie es folgendes Schema erläutern soll:



Um diese Frage genauer zu entscheiden, sind jedoch noch weitere Untersuchungen namentlich bei solchen halogenirten Säuren nöthig, bei denen die Abspaltung von Bromwasserstoff nur in der oben angedeuteten Weise erfolgen kann. Wir haben daher das Studium der Einwirkung des Silbers auf die Monobromessigsäure, sowie auf die Phenylbromessigsäure wieder aufgenommen und bitten die in ähnlicher

Richtung arbeitenden Fachgenossen uns noch für einige Zeit die ungestörte Bearbeitung dieser Probleme zu überlassen.

Wir hatten ferner beabsichtigt, das chemische Verhalten der beiden isomeren Dimethylbernsteinsäuren noch eingehender zu untersuchen und haben schon eine Reihe von Salzen dargestellt, sowie das Verhalten des Broms gegen die beiden isomeren Säuren genauer untersucht. Wir sind jedoch von diesem Vorhaben wieder abgekommen, da in der Zwischenzeit Hr. Zelinsky in Odessa eine genauere Untersuchung der beiden isomeren Säuren in Aussicht gestellt hat.

Nur über das Verhalten des Broms gegen diese Säuren sei uns eine kurze Mittheilung der bis jetzt erhaltenen Resultate gestattet. Wie auf die Bernsteinsäure wirkt Brom auf die beiden Dimethylbernsteinsäuren ohne Gegenwart von Phosphor nicht ein; mischt man jedoch den Säuren die nach der Volhard'schen Gleichung berechneten Mengen Phosphor bei, so lässt sich schon im Wasserbade aus beiden Säuren ein Monosubstitutionsproduct erhalten, das in beiden Fällen das gleiche ist. Es bildet aus Wasser krystallisirt blendend weisse strahlenförmig vereinigte Nadeln vom Schmelzpunkt 91° (uncorr.), ist schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, in Alkohol und Aether. Wird die aus der bei 120°, oder aus der bei 193° schmelzenden Dimethylbernsteinsäure gebildete Monobromdimethylbernsteinsäure wieder mit Zink und Salzsäure reducirt, so wird die gleiche bei 120° schmelzende Dimethylbernsteinsäure erhalten. Es ist diese Umwandlung der hoch schmelzenden Modification in die nieder schmelzende durch Einführung eines Bromatoms an die Stelle von Wasserstoff und Reduction um so bemerkenswerther, als bei allen Operationen die Temperatur des siedenden Wassers nicht überschritten wurde. Ob diese Umwandlung der einen Modification in die Andere erst dem Eintritt des Bromatoms an die Stelle des Wasserstoffs oder schon der Anhydrid- bezw. Säurebromid bildenden Wirkung des Phosphorbromids zuzuschreiben ist, müssen noch besondere in dieser Richtung unternommene Versuche ergeben.

Stuttgart, Januar 1889.

Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule.

15. Carl Hell: Zur Geschichte der symmetrischen Diäthylbernsteinsäuren.

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

Im Anschluss an die vorstehenden Untersuchungen über Dialkylbernsteinsäuren sehe ich mich veranlasst, eine kurze Berichtigung einiger in neuerer Zeit veröffentlichten Angaben über symmetrische Diäthylbernsteinsäuren anzufügen.

In seiner interessanten Arbeit über die Synthese der Xeronsäure und deren Reductionsproducte stellt R. Otto[1]) die Behauptung auf, dass die Diäthylbernsteinsäure bis jetzt nur in ihrem Aethylester bekannt sei, und ebenso wird wohl beeinflusst durch diese Angaben die Mittheilung von Hjelt[2]) »über symmetrische Diäthylbernsteinsäuren« durch den Passus eingeleitet: »Schon vor Jahren hat Hell aus Jodbuttersäureäthylester und Silberstaub den Diäthylbernsteinsäureester dargestellt, ohne jedoch die entsprechende Säure zu isoliren.«

Diese Angaben sind, wie schon C. A. Bischoff[3]) hervorgehoben hat, nicht richtig, denn schon im Jahre 1880 habe ich in Gemeinschaft mit O. Mühlhäuser[4]) in zwei Abhandlungen »über die Einwirkung des feinvertheilten Silbers auf Monobrombuttersäureäthylester« und »über die aus Brombuttersäure entstehenden Säuren« nicht blos über den Ester, sondern auch über die freien Säuren Mittheilung gemacht, und die Eigenschaften der beiden isomeren Dicarbonsäuren genau beschrieben.

Meine Angaben über diese Säuren sind auch in das Handbuch der organischen Chemie von Beilstein übergegangen. Eigenthümlicherweise finden sich dort die durch Verseifen des Aethylesters erhaltenen Säuren als Isokorksäuren beschrieben, während dem von mir früher durch Einwirkung von Silber auf Brom- bezw. Jodbuttersäureester erhaltenen Aethylester dieser Säuren[5]) eine besondere Rubrik als Diäthylbernsteinsäureester eingeräumt ist. Durch diese getrennte Anordnung eigentlich zusammengehörender Verbindungen in dem in erster Linie zur Orientirung benutzt werdenden vortrefflichen Handbuch ist es wohl zu erklären, warum meine Angaben über diese Säuren von Otto und Hjelt übersehen worden sind.

Stuttgart, Januar 1889.

Organ. Laboratorium der technischen Hochschule.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 239, 282.
[2]) Diese Berichte XX, 3078.
[3]) Diese Berichte XX, 2990.
[4]) Diese Berichte XIII, 475 u. 479.
[5]) Diese Berichte VI, 30.

16. Alfons Bujard und Carl Hell: Ueber Brom- und Oxyazelainsäure.

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

Im weiteren Verfolg der Untersuchungen über Azelainsäure, welche der Eine von uns in Gemeinschaft mit Fr. Gantter ausgeführt und in diesen Berichten [1]) veröffentlicht hatte, haben wir nun auch die Darstellung eines Bromsubstitutionsproductes der Azelainsäure und des daraus entstehenden Hydroxylderivates unternommen.

Die Einwirkung des Broms erfolgt wie bei anderen Dicarbonsäuren im Wasserbade sehr langsam und unvollständig. Als die beiden Körper in gleichen molecularen Mengen im Rohr eingeschmolzen und im Wasserbad erhitzt wurden, konnte nach Verlauf von 6 Stunden noch keine Bromwasserstoffentwickelung wahrgenommen werden. Es bedurfte eines weiteren 8stündigen Erhitzens um einen merklichen Druck in dem Rohr zu veranlassen und erst nach nochmaligem 10 Stunden dauerndem Erhitzen konnte die Einwirkung als nahezu beendet angesehen werden. Fügt man jedoch der vorher geschmolzenen und dann fein gepulverten Säure eine kleine Menge ($^1/_{10}$ pCt. genügt) amorphen Phosphors hinzu, so ist die Einwirkung des Broms bei Wasserbadhitze schon in drei Stunden vollendet. Der Röhreninhalt besteht aus einer honiggelben, syrupförmigen Masse, welche nicht mehr erstarrte. Nachdem man durch Oeffnen der Röhren und Hineinstellen derselben in warmes Wasser den grössten Theil der beigemengten Bromwasserstoffsäure hatte entweichen lassen, wurde der Inhalt der Röhren mehrmals mit heissem Wasser, worin sich nur wenig von dem Bromsubstitutionsproduct löste, ausgekocht und auf diese Weise ein Theil der noch unverändert gebliebenen Azelainsäure entfernt. Nach halbjährigem Stehen dieses so gereinigten Syrups über Schwefelsäure, zeigte sich Neigung zur Krystallisation und durch Absaugen liessen sich körnige durchsichtige Krystalle isoliren, welche aus Chloroform umkrystallisirt werden konnten, und welche nach dem Ergebniss der Brombestimmung aus einem Gemenge von Mono- und Dibromazelainsäure bestanden.

Gefunden wurden	36.81	pCt. Brom.
$C_9H_{15}BrO_4$ verlangt	30.00	» »
$C_9H_{14}Br_2O_4$ verlangt	46.2	» »

Auch der abgesaugte, den weitaus grössten Theil des Reactionsproductes bildende Syrup, welcher auch nach langem Stehenlassen auf keine Weise zur Krystallisation veranlasst werden konnte, ergab bei der Brombestimmung ein fast übereinstimmendes Resultat.

---

[1]) Diese Berichte XIV, 560.

Gefunden wurden 36.50 pCt. Baryum.

Wurden die Krystalle mit viel Wasser gekocht, so lösten sie sich darin auf, beim Erkalten schied sich jedoch wieder ein Oel ab, das nicht mehr krystallisiren wollte.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass bei der Einwirkung von Brom ein vorwiegend aus Monobromazelainsäure bestehendes Gemenge von Mono- und Dibromazelainsäure gebildet wird, das zu trennen uns weder durch Krystallisation noch durch Lösungsmittel gelungen ist.

Wir führten daher diese Bromazelainsäure durch Kochen mit verdünnter Natronlauge in Oxyazelainsäure über, in der Erwartung, dass durch Herstellung von Salzen die Reindarstellung einer Mono-Oxyazelainsäure möglich sein werde. Diese Erwartung hat uns auch nicht getäuscht.

Neutralisirt man die gebromte Azelaïnsäure mit Natronhydrat und fügt noch überschüssige Natronlauge hinzu, so wird schon nach kurzem Kochen die anfangs alkalische Lösung schwach sauer, ein Beweis, dass Bromwasserstoff abgespalten wird. Auf diese Weise lässt sich wiederholt Natronlauge zusetzen, bis schliesslich auch bei längerem Kochen die alkalische Reaction nicht mehr verändert wird. Schneller gelangt man natürlich zu diesem Ziele, wenn gleich von Anfang an die Bromazelainsäure mit dem genügend grossen Ueberschuss von Natronlauge längere Zeit gekocht wird. Zur Abscheidung der gebildeten Producte wird die Lösung durch Abdampfen concentrirt, mit Schwefelsäure angesäuert und hierauf mit Aether ausgeschüttelt. Die ersten Ausschüttelungen mit Aether erstarrten nach Entfernung des Lösungsmittels zu einer homogenen porcellanartigen Masse, welche jedoch noch viel unveränderte Azelainsäure enthielten. In den folgenden Auszügen mit Aether konnte diese Säure in immer geringeren Mengen nachgewiesen werden und die nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibenden Rückstände bestanden dann fast aus reiner Oxysäure. Es zeigte sich übrigens, dass die Oxyazelainsäure mit Aether sehr schwer ihrer wässerigen Lösung entzogen werden kann, so dass auch nach zehnmaligen und noch öfter wiederholten Ausschüttelungen die wässerige Lösung noch beträchtliche Mengen davon zurückhält. Am einfachsten lässt sich diese Säure, nachdem die Azelainsäure beseitigt ist, dadurch gewinnen, dass man die Lösung mit Ammoniak neutralisirt und mit Kupfersulfat fällt, wodurch das schwerlösliche Kupfersalz der Oxyazelainsäure als blaugrünes Pulver sich abscheidet, woraus durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff die reine Oxysäure gewonnen werden kann.

Zur Trennung der in den ersten Aetherauszügen enthaltenen Gemische von Azelainsäure und Oxyazelainsäure kann man entweder das schon erwähnte verschiedene Verhalten gegen Aether benutzen oder man gelangt auch auf andere Weise zum Ziel.

Die Azelainsäure ist eine viel schwächere Säure als ihr Hydroxylsubstitutionsproduct. Wie schon früher von Gautter und Hell beobachtet wurde, wird ihr Ammoniumsalz beim Abdampfen seiner wässerigen Lösung dissocirt, so dass bei wiederholtem Abdampfen mit Wasser schliesslich reine Azelainsäure zurückbleibt. Das Ammoniumsalz der Oxysäure erleidet dagegen eine solche Zersetzung nicht. Dieses verschiedene Verhalten lässt sich zu einer einfachen Trennung der beiden Säuren verwenden.

Man löst zu diesem Zweck die nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibenden Rückstände in Ammoniak auf und dampft die Lösung wiederholt mit Wasser zur Krystallisation ab. Trennt man die zuerst ausgeschiedene schwerer lösliche Krystallisation von den Mutterlaugen, so lassen sich aus ersterer schon nach 3 bis 4maliger Wiederholung dieser Operation die bekannten perlmutterartig glänzenden Krystalle der Azelainsäure gewinnen, während in den immer zähflüssigrr werdenden Mutterlaugen das leicht lösliche Ammoniumsalz der Oxysäure vorhanden ist.

Zur weiteren Reinigung der Oxyazelainsäure wurde dieselbe noch in das Zinksalz, welches von Hell und Rempel[1]) mit Erfolg bei der Reindarstellung der Oxykorksäure angewendet wurde, verwandelt, indem man die concentrirte Lösung des Ammoniumsalzes mit einer gleichfalls concentrirten Lösung von Zinksulfat versetzte, wodurch das in der überschüssigen Zinksulfatlösung schwer lösliche oxyazelainsaure Zink als weisser pulveriger Niederschlag abgeschieden wurde. Bei weiterem Zusatz des Zinksulfates scheiden sich zähe Massen aus, die beim Erkalten erstarrten und sich leicht zerreiben liessen. Durch Abschlämmen dieser zerriebenen Klumpen konnte noch eine weitere Menge von reinem Zinksalz erhalten werden, während unreines Salz von bräunlichgelber Farbe zurückblieb. Durch Absaugen und Auswaschen wurde das Salz von anhängendem Zinkvitriol befreit. Dasselbe wurde mit Wasser angerührt und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, worauf die freigewordene Oxysäure aus der concentrirten Salzlösung als weisses krystallinisches Pulver sich ausschied, und durch Umkrystallisiren aus Wasser oder besser aus Aether, worin die Säure allerdings schwer löslich ist, in reinem Zustand erhalten werden konnte.

Die Monohydroxyazelainsäure oder Azelomalsäure $C_7H_{13}(OH)(COOH)_2$ bildet aus Wasser oder Aether krystallisirt weisse kugelige oder warzige Krystallaggregate von stark saurem und adstringirendem Geschmack. Sie schmilzt bei 91° und erstarrt zu einer homogenen Masse, welche wieder bei derselben Temperatur schmilzt. Ueber 100° erhitzt, geht sie in ein Esteranhydrid, einen zähen gummiartigen Körper über. Sie ist in kaltem Wasser leicht,

[1]) Diese Berichte XVIII, 812.

in heissem Wasser und in Alkohol in allen Verhältnissen löslich. Schwieriger löst sie sich in Aether und wird namentlich schwierig aus ihrer wässerigen Lösung von Aether aufgenommen.

Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_9H_{16}O_5$.

I. 0.244 g Substanz gaben 0.466 Kohlensäure und 0.176 Wasser.
II. 0.250 g Substanz gaben 0.481 Kohlensäure und 0.184 Wasser.

in Procenten:

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
C_9	108	52.94	52.08	52.50
H_{16}	16	7.84	7.99	8.17
O_5	80	39.22		
	204			

Während der Reinigungsversuche der Oxyazelainsäure und namentlich beim Zersetzen des Zinksalzes mit Schwefelsäure machten wir die Beobachtung, dass sich eine zähe amorphe Masse neben der auskrystallisirenden Oxysäure abschied, die sich nur durch sehr häufiges Auskochen mit Wasser und Abdampfen der daraus resultirenden Flüssigkeit wieder in Krystalle überführen liess. Aus diesen Eigenschaften des amorphen Körpers schlossen wir auf ein Anhydrid. Wir versuchten daher diesen Körper in grösserer Menge darzustellen, indem wir aus dem oxyazelainsauren Zink die Säure mittels concentrirter Schwefelsäure abschieden. Es wurde auf diese Weise ein Oel erhalten, welches nach wiederholter Behandlung mit Wasser und nach dem Trocknen über Schwefelsäure eine gelblichweisse, zähe amorphe Masse darstellte, die sich durch Kochen mit viel Wasser in die entsprechende Säure zurückverwandeln lässt.

Es wird somit der Oxysäure durch concentrirte Schwefelsäure Wasser entzogen und zwar geht dieser Process derart vor sich, dass durch Austreten von 1 Molekül Wasser aus 2 Molekülen Säure ein Esteranhydrid entsteht.

0.350 g Substanz verbrannten zu 0.709 g Kohlensäure und 0.249 g Wasser.

In Procenten:

Gefunden wurden:		Die Formel $C_{18}H_{30}O_9$ verlangt
C	55.25	55.38
H	7.90	7.90

Von den Salzen der Oxyazelainsäure wurden folgende dargestellt und untersucht:

Das Baryumsalz, durch Neutralisiren der verdünnten Säurelösung mittelst kohlensaurem Baryt oder durch Fällen von oxyazelainsaurem Alkali mit einer Chlorbaryumlösung zu erhalten, ist ein in

Wasser lösliches, weisses, körniges Pulver, welches $^1/_2$ Molekül Krystallwasser enthält. 100 Theile Wasser von 18° lösen 6.499 Theile Salz.

Die Baryumbestimmung ergab 40.44 pCt. Die Formel $C_9H_{14}O_5Ba$ verlangt 40.41 pCt. Baryum.

Das Calciumsalz, welches beim Fällen der Ammoniumsalzlösung mit Chlorcalcium als ein weisses krystallinisches Pulver, beim Neutralisiren der stark verdünnten Säurelösung mit kohlensaurem Calcium, Abfiltriren und Eindampfen als blätterige, beim vollständigen Trocknen leicht verstäubende Krystallkrusten erhalten wird, enthält 1 Molekül Krystallwasser. 100 Theile Wasser von 18° lösen 2.56 Theile Salz.

Die Analyse ergab 16.21 pCt. Calcium. Die Formel $C_9H_{14}O_5Ca$ verlangt 16.52 pCt.

Das Strontiumsalz enthält $1^1/_2$ Molekül Krystallwasser, und stellt Krystallmassen von glänzend weisser Farbe dar. Dasselbe wird ähnlich dem Baryum- und Calciumsalz gewonnen. 100 Theile Wasser von 18° lösen 4.66 Theile Salz.

Durch die Analyse wurden 29.50 pCt. Strontium gefunden. Die Formel $C_9H_{14}O_5Sr$ verlangt 30.10 pCt.

Das Magnesiumsalz, welches durch Neutralisiren einer verdünnten wässerigen Säurelösung mit kohlensaurem Magnesium, Abfiltriren und Eindampfen der Lösung in undeutlich ausgebildeten kleinen Krystallaggregaten gewonnen wird, ist von weisslicher Farbe und enthält 2 Moleküle Krystallwasser. 100 Theile Wasser von 18° lösen 4.014 Theile Salz.

Die Analyse ergab 10.07 pCt. Magnesium. Die Formel $C_9H_{14}O_5Mg$ verlangt 10.62 pCt.

Das Zinksalz wird entsprechend den anderen Salzen gewonnen, nur ändert sich die Darstellungsweise dahin, dass die heiss gesättigte Ammoniumsalzlösung mit einer heissgesättigten Zinksulfatlösung vermischt wird. Das Zinksalz der Oxysäure scheidet sich dann als ein weisser krystallinischer Niederschlag aus. Dasselbe enthält 2 Moleküle Krystallwasser, das der Azelainsäure ist wasserfrei. Es ist somit für die Oxysäure characteristisch. 100 Theile Wasser bei 20° lösen 0,623 Theile Salz.

Die Analyse ergab 23.90 pCt. Zink. Die Formel $C_9H_{14}O_5Zn$ verlangt 24.34 pCt.

Das Cadmiumsalz wird wie die anderen Salze gewonnen. Es krystallisirt als ein krystallinisches Pulver mit 2 Molekülen Krystallwasser. In kaltem und heissem Wasser ist es schwer löslich.

Die Cadmiumbestimmung ergab 35.06 pCt. Cadmium.

Die Formel $C_9H_{14}O_5Cd$ verlangt 35.66 » »

Das Kupfersalz mit seinen $1^1/_2$ Molekülen Krystallwasser unterscheidet sich hierdurch von dem kein Krystallwasser enthaltendem azelainsauren Kupfer. Von dem grünen oxykorksauren Kupfer unter-

scheidet es sich durch seine blaugrüne Farbe. 100 Theile Wasser von 20° lösen 0.651 Theile Salz.

Durch die Analyse wurden gefunden 23.56 pCt. Kupfer.
Die Formel $C_9H_{14}O_5Cu$ verlangt 23.77 » »

Das Silbersalz ist ein weisses, an der Luft leicht zersetzbares Pulver ohne Krystallwasser. 100 Theile Wasser von 20° lösen 0.360 Theile Salz.

Durch Glühen des Salzes wurden gefunden: 51.30 pCt. Silber. Die Formel $C_9H_{14}O_5Ag_2$ verlangt 51.67 pCt.

Das Bleisalz wird, wie die anderen Salze gewonnen, dasselbe enthält ½ Molekül Krystallwasser und stellt ein weisses schweres, in Wasser unlösliches Pulver dar.

Die Analyse ergab 50.50 pCt. Blei.
Die Formel $C_9H_{14}O_5Pb$ verlangt 51.24 pCt.

Ueber die bei der Oxydation der Oxyazelainsäure entstehenden Producte werden wir demnächst weitere Mittheilung machen.

Stuttgart, im Januar 1889.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule.

---

17. M. Conrad und Fr. Eckhardt: Beiträge zur Kenntniss des Methylchinaldons und Methyllutidons.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königl. Forst-Lehranstalt Aschaffenburg.]

(Eingegangen am 12. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Jodmethylat des γ-Oxychinaldins, das man wohl richtiger als jodwasserstoffsaures Methylchinaldon auffassen kann, bildet sich in ganz glatter Weise, wenn man das durch Eindampfen von γ-Oxychinaldin mit der entsprechenden Menge alkoholischer Natriumäthyllösung erhaltene und scharf getrocknete Natriumoxychinaldin mit Jodmethyl und Benzol etwa 3 Stunden im zugeschmolzenem Rohr auf 140° erhitzt. Nach dem Erkalten ist beim Oeffnen der Röhre nur ein geringer Druck wahrnehmbar. Der krystallinische etwas röthlich gefärbte Röhreninhalt löst sich, nachdem das als Verdünnungsmittel angewandte Benzol, sowie das im Ueberschuss vorhandene Jodmethyl durch Verdunsten entfernt worden ist, fast vollständig in Wasser. Auf Zusatz von Salzsäure entsteht ein weisser krystallinischer Niederschlag, der sich in heissem Wasser löst und

beim Erkalten wieder in atlasglänzenden langen Nadeln auskrystallisirt. Die Krystalle sind lichtempfindlich und bräunen sich ein wenig beim Erhitzen auf 100°.

Die Analyse des lufttrocknen Präparates ergab die zur Formel $C_{10}H_9NO . JCH_3 + H_2O$ stimmenden Werthe.

I. 0.2058 g Substanz gaben 0.0857 g Wasser und 0.3155 g Kohlensäure.
II. 0.2539 » » » 9.6 ccm Stickstoff bei 17° und 753 mm Druck.
III. 0.426 » » » 0.3174 g Jodsilber.

Ber. für $C_{11}H_{12}NOJ + H_2O$		Gefunden
H	4.39	4.62 pCt.
C	41.38	41.32 »
N	4.39	4.33 »
J	39.81	40.17 »

Die bei 100° getrockneten Krystalle von Oxychinaldinjodmethylat schmelzen bei 201° zu einer rothgefärbten Flüssigkeit. Die heisse wässrige Lösung besitzt eine sehr stark saure Reaction und giebt mit Bleiacetat, Silbernitrat, Zinnchlorür u. s. w. Niederschläge. Versetzt man die concentrirte wässrige Lösung von Oxychinaldinjodmethylat mit überschüssiger Natronlauge, so scheidet sich eine dicke ölige röthlich gefärbte Masse ab.

γ-Oxychinaldinchlormethylat
(chlorwasserstoffsaures Methylchinaldon).

Digerirt man die heisse wässrige Lösung von Oxychinaldinjodmethylat mit der nöthigen Menge frisch gefällten Chlorsilbers und engt die abfiltrirte jodfreie Flüssigkeit etwas ein, so erhält man gut ausgebildete prismatische Krystalle von Oxychinaldinchlormethylat.

I. 0.158 g lufttrockene Substanz gaben 0.0893 g Wasser und 0.3355 g Kohlensäure.
II. 0.4241 g lufttrockne Substanz gaben 0.2644 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{11}H_{12}NOCl + H_2O$		Gefunden
H	6.15	6.28 pCt.
C	58.04	57.91 »
Cl	15.57	15.06 »

Die bei 100° getrocknete Verbindung schmilzt bei 217° zu einer rothgefärbten Flüssigkeit.

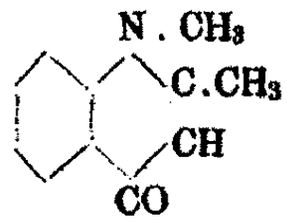
Das Platindoppelsalz, $(C_{11}H_{12}NOCl)_2PtCl_4$, scheidet sich aus der wässrigen Lösung obiger Substanz auf Zusatz von Platinchlorid als ein gelber krystallinischer, in heissem Wasser leicht löslicher Niederschlag ab.

I. 0.4795 g bei 110° getrockneter Substanz gaben 0.1599 g Wasser, 0.6184 g Kohlensäure und 0.1267 g Platin.
II. 0.225 g Substanz gaben 0.2565 g Chlorsilber.

Ber. für $(C_{11}H_{12}NOCl)_2PtCl_4$		Gefunden
H	3.18	3.72 pCt.
C	35.01	35.18 »
Pt	25.73	28.20 »

Die Verbindung beginnt bei 240° unter Zersetzung zu schmelzen.

Methylchinaldon,

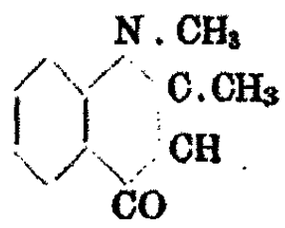


(Stickstoff-Methyl-Py-3 Ketochinaldin).

Es ist bereits von verschiedenen Seiten darauf hingewiesen worden, dass die Halogenalkylate des Pyridins und Chinolins von den quaternären Halogenammoniumverbindungen der Fettreihe insofern abweichen, als bei ihnen nicht blos mittelst feuchten Silberoxyds, sondern auch schon durch ätzende oder sogar kohlensaure Alkalien das Halogen durch Hydroxyl ersetzt wird. Dabei ist zu bemerken, dass meist zwei Moleküle dieser Ammoniumhydroxyde unter Abspaltung von einem Molekül Wasser zu Ammoniumoxyden zusammentreten. Wie aus dem Folgenden hervorgeht, verhält sich das Oxychinaldinjodmethylat gegen Alkalien ganz ähnlich wie die Jodalkylate des Chinolins und Chinaldins, d. h. die Reaction verläuft im Sinne folgender Gleichung:

$$C_{11}H_{12}NOJ + KOH = C_{11}H_{11}NO + KJ + H_2O.$$

Der hierbei entstehende Körper von der Formel $C_{11}H_{11}NO$ ist bereits früher von Conrad und Limpach[1]) unter dem Namen Methylchinaldon beschrieben worden: Für die Richtigkeit der ihm zuerkannten Constitution



werden wir am Schlusse dieser Abhandlung Belege beibringen.

Das Methylchinaldon kann auf verschiedene Weise dargestellt werden:

1. Durch Umlagerung des aus Chlorchinaldin und Natriummethylat entstandenen Methoxychinaldins.

2. Durch Erhitzen des scharf getrockneten Natriumoxychinaldins mit einer Lösung von Chlormethyl in Benzol auf 130—140°.[2])

3. Durch Digestion von Oxychinaldinchlormethylat oder Jodmethylat mit in Wasser suspendirtem Silberoxyd.

---

[1]) Diese Berichte XX, 956.

[2]) Privatmittheilung von Hrn. Homolka in Höchst.

4. Durch Behandlung einer Lösung von Chlormethylat oder Jodmethylat des γ-Oxychinaldins mit der berechneten Menge doppeltkohlensauren Natrons.

Die Umlagerung des Methoxychinaldins verläuft bei einer Temperatur von etwa 320° nach Umständen ziemlich glatt; immerhin aber ist es schwierig die Zeitdauer des Erhitzens gerade richtig zu treffen. Es besitzt demnach diese Reaction, zu deren Erklärung man eine Wanderung der Methylgruppe vom Sauerstoff zum Stickstoff annehmen muss, vorwiegend nur theoretisches Interesse.

Die bequemste und ausgiebigste Beschaffung der Base geschieht nach Methode 4. Bringt man zur concentrirten, warmen Lösung von Oxychinaldinchlormethylat allmählich die berechnete Menge von feingepulvertem Natriumbicarbonat, so scheidet sich ein schwach röthlich gefärbtes Oel ab, das sich beim Erkalten wieder löst. Aus der auf dem Wasserbade eingedampften Reactionsmasse lässt sich durch siedenden Essigäther annähernd die theoretische Menge von Methylchinaldon extrahiren.

Das Methylchinaldon ist in Wasser und Weingeist, sowie in Chloroform, Benzol und Essigäther, besonders in der Wärme, leicht löslich und scheidet sich beim Verdunsten der Solventien in weissen nadelförmigen Krystallen aus. Die bei 100° getrocknete Substanz schmilzt nicht, wie früher angegeben wurde, bei 160°, sondern ganz glatt bei 175°. Sie verändert sich nicht an der Luft; erst beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt färbt sie sich roth.

Eine dieser Base ganz analoge Constitution besitzt natürlich dasjenige Product, welches aus *p*-Methoxy-γ-oxychinaldinjodmethylat und Natriumbicarbonat entsteht[1]).

Verhalten des γ-Methoxychinaldins gegen Jodmethyl.

Erwärmt man das aus Chlorchinaldin mittelst Natriumäthylat dargestellte γ-Methoxychinaldin mit etwas Benzol und der nöthigen Menge Jodmethyl auf 80—100°, so erstarrt nach einigen Stunden die vorher klare Lösung zu einem Krystallbrei. Beim Oeffnen der Röhre zeigt sich kein Druck. Das neu entstandene Product ist in kaltem Wasser schwer löslich, aus heissem krystallisirt es in weissen glänzenden Nädelchen. Besonders schön wird es aus siedendem Weingeist erhalten. Die bei 100° getrockneten Krystalle schmelzen bei 201° unter Gasentwicklung zu einer rothen Flüssigkeit. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen.

I. 0.1297 g Substanz gaben 0.0533 g Wasser und 0.2165 g Kohlensäure.
II. 0.1674 » » » 0.1234 g Jodsilber.

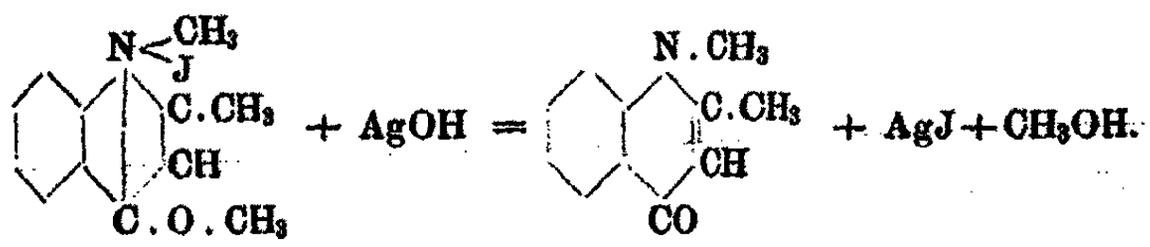
---

[1]) Diese Berichte XX, 1652.

Hieraus berechnet sich die Formel von dem zu erwartenden γ-Methoxychinaldinjodmethylat.

Ber. für $C_{11}H_{11}NO.CH_3J$		Gefunden
H	4.44	4.56 pCt.
C	45.71	45.52 »
J	40.21	39.84 »

Digerirt man das Jodmethylat des γ-Methoxychinaldins mit in Wasser suspendirtem Silberoxyd, so bildet sich eigenthümlicher Weise Methylchinaldon. — Es ist also die Reaction nach folgendem Schema verlaufen:



Das Methylchinaldon wurde durch seinen Schmelzpunkt (175°), seine Löslichkeit, sein Verhalten gegen Platinchlorid und Quecksilberchlorid, sowie durch nachstehende Analysen als solches erkannt.

I. 0.1215 g Substanz gaben 0.0694 g Wasser und 0.3399 g Kohlensäure.
II. 0.1258 » » » 0.0736 » » » 0.3518 » »
III. 0.1233 » » » 0.0712 » » » 0.3454 » »
IV. 0.1204 » » » bei 769 mm Druck und 20.5° 8.5 ccm Stickstoff.
V. 0.1338 g Substanz gaben bei 742 mm Druck und 18° 9.9 ccm Stickstoff.

	Berechnet für $C_{11}H_{11}NO$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	
H	6.35	6.34	6.52	6.41	—	—	pCt.
C	76.30	76.29	76.59	76.40	—	—	»
N	8.09	—	—	—	8.15	8.33	»

Chlorchinaldinjodmethylat.

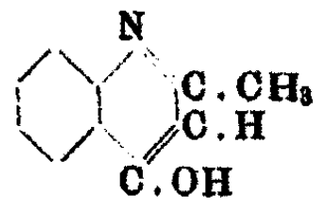
γ-Chlorchinaldin giebt mit Jodmethyl nach längerem Erhitzen im Wasserbade neben einer geringen Menge eines harzartigen blauen Körpers ein krystallinisches Additionsproduct, das beim Erkalten seiner heissen wässrigen Lösung sich in grünlichgelb gefärbten nadelförmigen Krystallen ausscheidet.

Beim Digeriren dieser Substanz mit Wasser und Silberoxyd entsteht neben Jodsilber eine tief blau gefärbte Lösung, die beim Eindampfen eine glasartige blauviolette Masse zurückläßt. Eine eingehendere Untersuchung dieser Reaction wurde nicht gemacht.

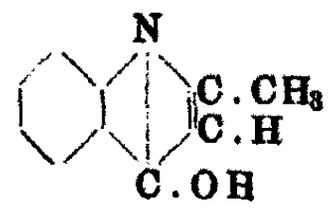
Ueber die Constitution von Anilacetessigester, Oxychinaldin und Methylchinaldon.

Nach allen bisher angestellten Versuchen enthält das γ-Oxychinaldin eine Hydroxylgruppe und es können für dieselbe nur folgende Formeln in Betracht kommen:

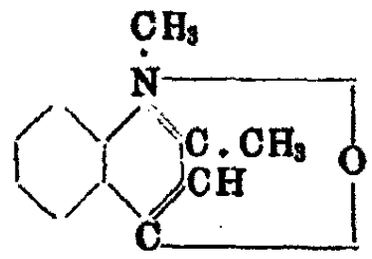
I.



II.

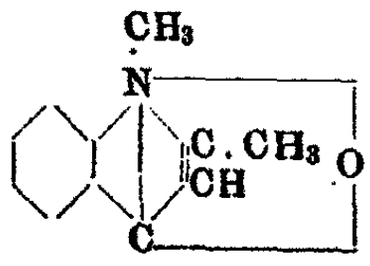


Geht man von der Formel I aus, d. h. sieht man den Anilacetessigester als Phenylimidobuttersäureester an, so müsste dem eben beschriebenen Methylchinaldon bei Nichtbeachtung der Möglichkeit des Zusammentrittes zweier Moleküle folgende Constitution zukommen:

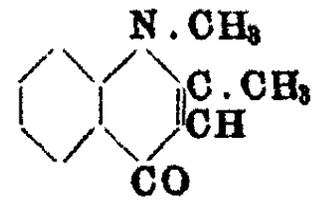


Wird dagegen der Anilacetessigester als Phenylamidocrotonsäureester aufgefasst, wofür nach einer früheren Abhandlung[1]) verschiedene Gründe vorliegen, so kommen für das Methylchinaldon nachstehende beide Formeln

I.

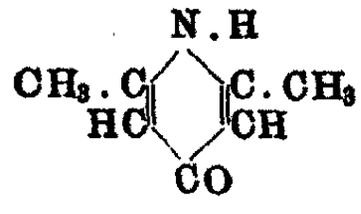


II.



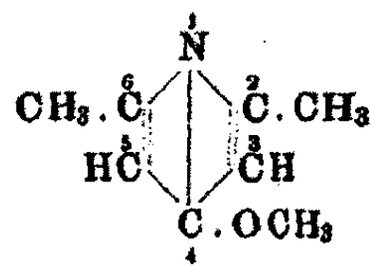
in Betracht.

Eine Entscheidung hierüber konnte unserer Meinung nach durch das Studium des Lutidons herbeigeführt werden. Das Lutidon[2]) ist entsprechend seiner Entstehung und seinem Verhalten 2.6-Dimethylpyridon.

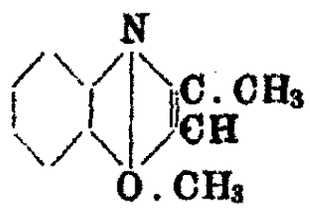


[1]) Diese Berichte XXI, 1965.
[2]) Diese Berichte XXI, 155.

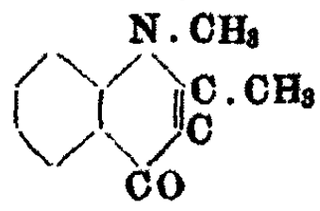
Durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid entsteht hieraus Chlorlutidin, welches durch Erhitzen mit einer Lösung von Natriummethylat in Methylalkohol in Methoxylutidin übergeführt wird. Von der Constitution dieser Base kann man sich kaum eine andere Vorstellung machen, als dass der Stickstoff darin an drei verschiedene Kohlenstoffatome, 2, 4 und 6, gebunden ist, wie dies durch die Formel



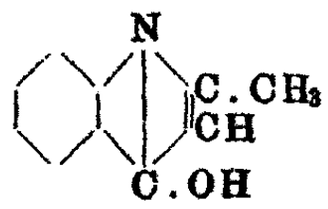
ausgedrückt wird. Gelingt es nun, einen Zusammenhang zwischen Methoxylutidin und Methyllutidon[1]) einerseits und Methoxychinaldin und Methylchinaldon andererseits zu finden, so werden für Methoxychinaldin und Methylchinaldon folgende Formulirungen



und



wahrscheinlich. Daraus lässt sich aber dann weiter folgern, dass der Anilacetessigester als Phenylamidocrotonsäureester und das Oxychinaldin als



aufzufassen ist.

Dass wirklich Methoxylutidin, Methoxychinaldin, Methyllutidon und Methylchinaldon in naher Beziehung zu einander stehen, ergiebt sich aus nachstehenden Thatsachen:

Die Siedepunkte von Methoxylutidin und Methoxychinaldin liegen um 25° höher als die der ihnen entsprechenden Chloride:

Methoxylutidin	Sdp. 203°	Methoxychinaldin	Sdp. 295°
Chlorlutidin	» 178°	Chlorchinaldin	» 270°

Es gelingt ferner, analog der Bildung von Methylchinaldon aus Methoxychinaldin mittelst Silberoxyd das Methoxylutidinjodmethylat in dasselbe Methyllutidon überzuführen, das auch aus Methylamin und Dimethylpyrondicarbonsäureester sowie aus Lutidon und Jodmethyl dargestellt werden kann. Das Methyllutidon ist ebenso wie das Methylchinaldon geruchlos und nicht unverändert destillirbar.

---

[1]) Diese Berichte XX, 159.

Beide Körper sind in Wasser leicht löslich und reagiren neutral, während die betreffenden Methoxyverbindungen einen an Lutidin resp. an Chinaldin erinnernden Geruch besitzen, in Wasser schwer löslich sind und deutlich alkalisch reagiren.

Methyllutidon aus Methyllutidondicarbonsäure.

Der Methyllutidondicarbonsäureester ist, wie wir schon früher angegeben haben[1]), aus Dimethylpyrondicarbonsäureester und Methylamin von den HHrn. von Gerichten und Runkel dargestellt worden. Die durch Verseifung hieraus gewonnene Methyllutidondicarbonsäure krystallisirt aus siedendem Wasser in Prismen, die im lufttrockenen Zustande kein Krystallwasser enthalten.

Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 245°. Bei dieser Temperatur beginnt aber auch die Zersetzung in Kohlensäure und Methyllutidon.

Die Analyse der Säure lieferte folgende Zahlen:

0.142 g Substanz gaben 0.0649 g Wasser und 0.276 g Kohlensäure.

	Ber. für $C_{10}H_{11}O_5N$	Gefunden
H	4.88	5.08 pCt.
C	53.33	53.01 »

Das Methyllutidon krystallisirt aus Wasser in langen Nadeln, die im lufttrockenen Zustande bei 110° schmelzen.

0.5488 g lufttrockener Substanz verloren bei 100° 0.153 g Wasser.

	Ber. für $C_8H_{11}NO + 3H_2O$	Gefunden
H_2O	28.27	27.89 pCt.

Das bei 100° getrocknete Methyllutidon schmilzt erst bei 244.5°.

Methyllutidon aus Lutidonjodmethylat.

Erhitzt man Lutidon mit überschüssigem Jodmethyl und etwas Holzgeist einige Stunden auf 140°, so wandelt es sich quantitativ in ein sehr schön krystallisirendes Jodmethylat (jodwasserstoffsaures Methyllutidon) um, das in Wasser und Weingeist in der Wärme sehr leicht löslich ist. Die bei 110° getrocknete Substanz erweicht bei 196° und schmilzt vollständig erst bei 242° zu einer roth gefärbten Flüssigkeit.

Durch Zusatz von Silbernitrat wird aus der heissen, wässrigen Lösung alles Jod als Jodsilber gefällt.

0.2554 g Substanz (bei 100° getrocknet) gaben 0.2254 g Jodsilber.

	Ber. für $C_8H_{12}NO.J$	Gefunden
J	47.92	47.60 pCt.

---

[1]) Diese Berichte XX, 159.

Wird Lutidonjodmethylat in wässriger Lösung mit Silberoxyd digerirt, so bildet sich Jodsilber und aus dem Filtrat scheiden sich beim Einengen weisse, glänzende Krystalle aus. Dieselben schmelzen im lufttrockenen Zustande bei 110°; dagegen bei 245°, wenn sie vorher im Exsiccator oder bei 100° getrocknet wurden.

0.5983 g lufttrockene Substanz verloren bei 100° 0.1702 g Wasser.

Ber. für $C_8H_{11}NO + 3H_2O$		Gefunden
H_2O	28.27	28.44 pCt.

Es ist also aus Lutidonjodmethylat dasselbe Methyllutidon entstanden, das aus Methylamin und Dimethylpyrondicarbonsäureester resultirt.

Das Chloroplatinat des Methyllutidons bildet gut ausgebildete orangegelbe Krystalle. Es enthält kein Krystallwasser.

0.1935 g Substanz hinterliessen beim Glühen 0.055 g Platin.

Ber. für $(C_8H_{11}NO.HCl)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	28.20	28.39 pCt.

Methyllutidon aus Methoxylutidin.

Beim Erhitzen von Chlorlutidin mit einer Lösung von Natriummethylat in Methylalkohol auf 150—160° scheidet sich die berechnete Menge Kochsalz ab und es bildet sich eine neue Base — das Methoxylutidin.

Das Methoxylutidin siedet bei 203° und hat das spec. Gewicht 1.011 bei 24° gegen Wasser von 15°. Es besitzt einen starken lutidinähnlichen Geruch. Die Base löst sich etwas in Wasser und ertheilt demselben eine stark alkalische Reaction. Mit Salzsäure liefert es ein leicht lösliches, krystallinisches Chlorhydrat.

Das Chloroplatinat des Methoxylutidins bildet gelbe, octaëdrische Krystalle, die in Wasser schwer löslich sind. Die Verbindung enthält kein Krystallwasser.

0.1981 g getrocknete Substanz gaben 0.0559 g Platin.

Ber. für $(C_8H_{12}NO.HCl)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	28.20	28.22 pCt.

Methoxylutidin und Jodmethyl liefern schon in der Kälte, rascher beim Erhitzen im Wasserbade, ein Additionsproduct. Dasselbe krystallisirt aus heissem Wasser in langen, weissen Prismen.

0.3213 g Substanz gaben 0.2694 g Jodsilber.

Ber. für $C_9H_{14}NO.J$		Gefunden
J	45.25	45.22 pCt.

Das Methoxylutidinjodmethylat schmilzt unter Zersetzung und Gasentwicklung etwa bei 204° zu einer roth gefärbten Flüssigkeit.

Nach den vorher erwähnten Erörterungen ist das Verhalten dieses Präparates gegen Silberoxyd von besonderer Wichtigkeit. Es konnte

hierbei Methoxylutidin regenerirt werden, möglicherweise konnte eine Ammoniumverbindung entstehen, oder es war eine Umwandlung in Methyllutidon zu erwarten.

Behandelt man das Jodmethylat mit Wasser und frischgefälltem Silberoxyd, so bildet sich sofort Jodsilber. Die hiervon abfiltrirte, farblose, jodfreie Flüssigkeit liefert beim Einengen feine nadelförmige Krystalle, die lufttrocken bei 110°, nach dem Trocknen im Exsiccator oder bei 100° aber erst bei 245° schmelzen.

1. 0.4694 g lufttrockene Substanz gaben beim Erhitzen auf 100° 0.1325 g Wasser.

2. 0.1214 g lufttrockene Substanz gaben beim Erhitzen auf 100° 0.0344 g Wasser.

Ber. für $C_8H_{11}NO + 3H_2O$		Gefunden I.	II.
H_2O	28.27	28.22	28.33 pCt.

1. 0.1226 g bei 100° getrocknete Substanz gaben 0.0908 g Wasser und 0.3137 g Kohlensäure.

2. 0.0918 g bei 100° getrocknete Substanz gaben 0.069 g Wasser und 0.2352 g Kohlensäure.

Ber. für $C_8H_{11}NO$		Gefunden I.	II.
H	8.03	8.23	8.35 pCt.
C	70.08	69.79	69.88 »

Es wird also zweifellos das Methoxylutidinjodmethylat durch Behandlung mit feuchtem Silberoxyd in Methylalkohol und Methyllutidon zerlegt.

Methyllutidon aus Aethoxylutidin.

Aethoxylutidin entsteht durch Erhitzen von Chlorlutidin mit einer Lösung von Natriumäthylat in Weingeist. Es ist ein farbloses Oel, das bei 215° ohne Zersetzung siedet und einen an Lutidin erinnernden Geruch besitzt. Die Base zeigt stark alkalische Reaction. Mit Jodmethyl liefert sie schon in der Kälte rascher beim Erhitzen ein Additionsproduct, das durch Umkrystallisiren aus Wasser leicht rein und schneeweiss erhalten wird. Sein Schmelzpunkt liegt bei 196°.

0.5518 g bei 100° getrocknete Substanz gaben 0.4414 g Jodsilber.

Ber. für $C_{10}H_{16}NJO$		Gefunden
J	43.34	43.23 pCt.

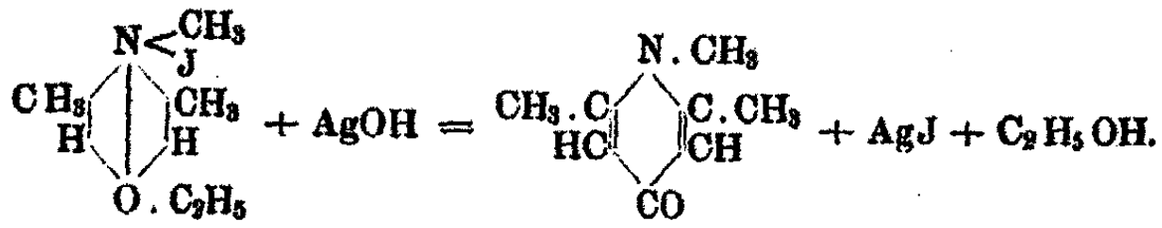
Wird die wässrige Lösung von diesem Jodmethylat des Aethoxylutidins mit Silberoxyd digerirt, so bildet sich Jodsilber. Beim Einengen der abfiltrirten jodfreien Flüssigkeit scheiden sich Krystalle aus, die durch Umlösen in Essigäther leicht zu reinigen sind.

Die lufttrockene aus Wasser erhaltene Substanz schmilzt bei 110° und enthält drei Moleküle Krystallwasser.

0.6677 g Substanz verloren bei 100° 0.1894 g Wasser.

Ber. für $C_8H_{11}NO + 3H_2O$		Gefunden
H_2O	28.27	28.36 pCt.

Der Schmelzpunkt des bei 100° getrockneten Präparates liegt bei 244°. Es liegt also auch hier Methyllutidon vor. Seine Bildung wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:



18. M. Conrad und Fr. Eckhardt: Einwirkung von Jodmethyl auf Phenylamidocrotonsäureester.

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

(Eingegangen am 12. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als Collie[1]) auf Veranlassung von Wislicenus eingehendere Studien über das Verhalten des Amidoacetessigesters anstellte, fand er, dass dieser Körper durch Destillation bei gewöhnlichem Druck eine theilweise Condensation erleidet und dass hierbei nach der Gleichung:

$$2C_6H_{11}NO_2 = NH_3 + C_2H_5OH + C_{10}H_{13}NO_3$$

unter Abspaltung von Ammoniak und Alkohol der Aethylester einer Oxylutidincarbonsäure entsteht. Collie konnte ferner constatiren, dass bei Einwirkung von Jodäthyl auf Amidoacetessigester neben Ammoniumjodid und Aethylacetessigester sich ein hochsiedendes, pyridinartig riechendes Oel bildet, das er als Aethoxylutidin anzusehen geneigt ist.

Nachdem es Limpach und Conrad[2]) gelungen ist, nachzuweisen, dass der Anilacetessigester (Phenylamidocrotonsäureester) beim Erhitzen nach zwei verschiedenen Richtungen hin condensirt wird, d. h. dass neben dem γ-Oxychinaldin auch noch der Phenyllutidoncarbon-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 226, 294.

[2]) Diese Berichte XX, 944.

säureester auftritt, der aller Wahrscheinlichkeit nach dem eben erwähnten Oxylutidincarbonsäureester entspricht, so war es von Interesse, auch das Verhalten des Phenylamidocrotonsäureesters gegen Jodalkyle zu prüfen.

Zu diesem Zwecke erhitzten wir 50 g Phenylamidocrotonsäureester mit 35 g Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr 7 Stunden lang auf 130—140°. Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich ein starker Druck von entweichender Kohlensäure. Das aus einem Krystallbrei bestehende Reactionsproduct ging auf Zusatz von verdünnter Ammoniakflüssigkeit grösstentheils in Lösung. Ein sich nebenbei bildendes Oel wurde durch Abheben und mehrmaliges Ausschütteln mit Aether vollständig entfernt. Es bestand aus Essigäther, Anilin und einer bei 208° siedenden Flüssigkeit, die ein schwer lösliches Ferrocyanwasserstoffsalz lieferte. Ob hier etwa Dimethyltoluidin vorlag, konnte nicht sicher nachgewiesen werden.

Aus der wässerigen Schicht schied sich auf Zusatz von Salzsäure ein weisser, voluminöser, krystallinischer Niederschlag ab, der von kochendem Wasser fast gar nicht, von siedendem Weingeist nur wenig aufgenommen wurde. Die Ausbeute hiervon betrug 9 g.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

I. 0.1241 g Substanz gaben 0.0579 g Wasser und 0.3171 g Kohlensäure.
II. 0.1212 g Substanz gaben 0.0567 g Wasser und 0.308 g Kohlensäure.
III. 0.2137 g Substanz gaben 11.5 ccm Stickstoff bei 22° und 746 mm Druck.
IV. 0.1212 g Substanz gaben 6.4 ccm Stickstoff bei 24° und 759.5 mm Druck.

Hieraus berechnet sich die Formel der Phenyllutidonmonocarbonsäure.

Ber. für $C_{14}H_{13}NO_3$		Gefunden I.	II.	III.	IV.	
H	5.35	5.18	5.19	—	—	pCt.
C	69.14	69.69	69.30	—	—	»
N	5.76	—	—	5.98	5.92	»

Die aus Weingeist umkrystallisirte Phenyllutidonmonocarbonsäure schmilzt unter gleichzeitiger Entwickelung von Kohlensäure und Bildung von Phenyllutidon bei 265—267°. Wie wir uns überzeugen konnten, schmilzt auch die aus Dimethylpyrondicarbonsäureester erhaltene Phenyllutidonmonocarbonsäure bei derselben Temperatur. Durch die Art des Erhitzens wird der Schmelzpunkt wesentlich beeinflusst. Bei einem allmählichen Steigen der Temperatur liegt derselbe entsprechend unseren früheren Angaben bei 257°[1]).

[1]) Diese Berichte XX, 161; 947.

Die Phenyllutidonmonocarbonsäure giebt beim Neutralisiren mit Barytwasser ein leicht lösliches **Baryumsalz**, das beim Verdunsten der Lösung in Form feiner, weisser Nädelchen erhalten wird.

I. 0.3353 g exsiccatortrockenes Salz gaben bei 120° 0.034 g Wasser.

II. 0.4798 g exsiccatortrockenes Salz gaben bei 120° 0.0482 g Wasser.

Berechnet für $Ba(C_{14}H_{19}NO_3)_2 + 4H_2O$		Gefunden I.	Gefunden II.
H_2O	10.39	10.14	10.05 pCt.

I. 0.2915 g bei 120° getrocknete Substanz gaben 0.0901 g $BaCO_3$.

II. 0.4319 g bei 120° getrocknete Substanz gaben 0.133 g $BaCO_3$.

Ber. für $Ba(C_{14}H_{19}NO_3)_2$		Gefunden I.	Gefunden II.
Ba	22.09	21.50	21.41 pCt.

Erhitzt man die Phenyllutidonmonocarbonsäure so lange auf 270° als noch Kohlensäureentwickelung wahrnehmbar ist, löst dann den Rückstand in heissem Wasser, reinigt mit Thierkohle und krystallisirt mehrmals um, so erhält man weisse Nadeln oder Prismen, die nach dem Trocknen bei 197—198° schmelzen und mit dem früher beschriebenen **Phenyllutidon**[1]) identisch sind. Die lufttrockenen Krystalle enthalten **ein** Molekül Krystallwasser.

0.4937 g lufttrockene Substanz verloren beim Erhitzen auf 100° 0.0407 g Wasser.

Ber. für $C_{13}H_{13}NO + H_2O$		Gefunden
H_2O	8.28	8.26 pCt.

I. 0.1448 g Substanz getrocknet bei 100° gaben 0.0829 g Wasser und 0.4143 g Kohlensäure.

II. 0.126 g bei 100° getrocknete Substanz gaben 0.0739 g Wasser und 0.3601 g Kohlensäure.

III. 0.1592 g bei 100° getrocknete Substanz gaben 9.8 ccm Stickstoff bei 22° und 755 mm Druck.

Ber. für $C_{13}H_{12}NO$		Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.	
H	6.54	6.36	6.52	—	pCt.
C	78.39	78.03	77.94	—	»
N	7.03	—	—	6.93	»

Um dieses Phenyllutidon mit dem aus Dimethylpyrondicarbonsäureester gewonnenen zu identificiren, wurde ausser der Bestimmung des Schmelzpunktes der freien Base und ihres Pikrates (Sdp. 196°)[2]) auch noch der Krystallwassergehalt von dem früher beschriebenen Präparate ermittelt.

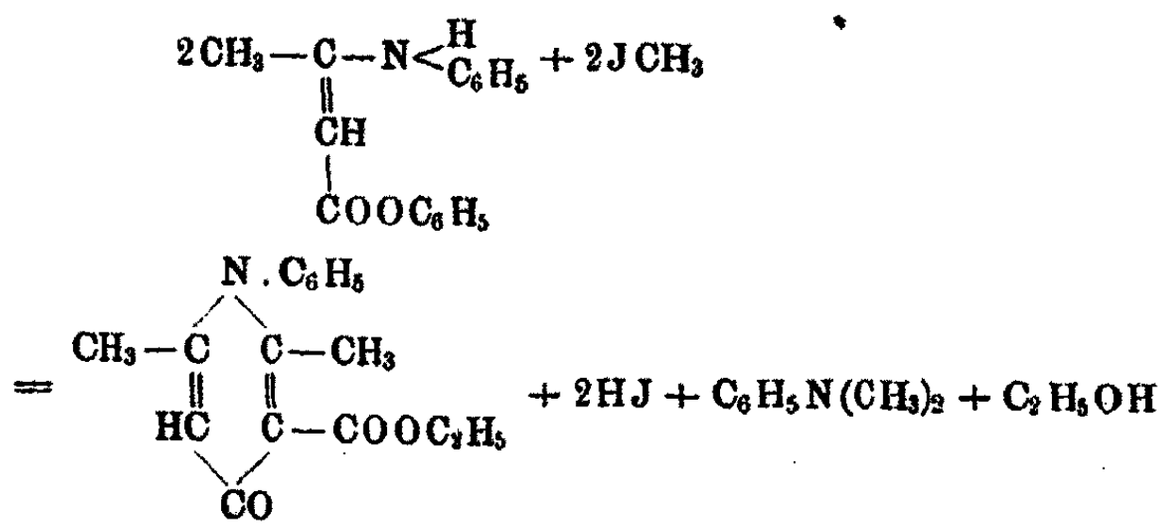
---

[1]) Diese Berichte XX, 161.

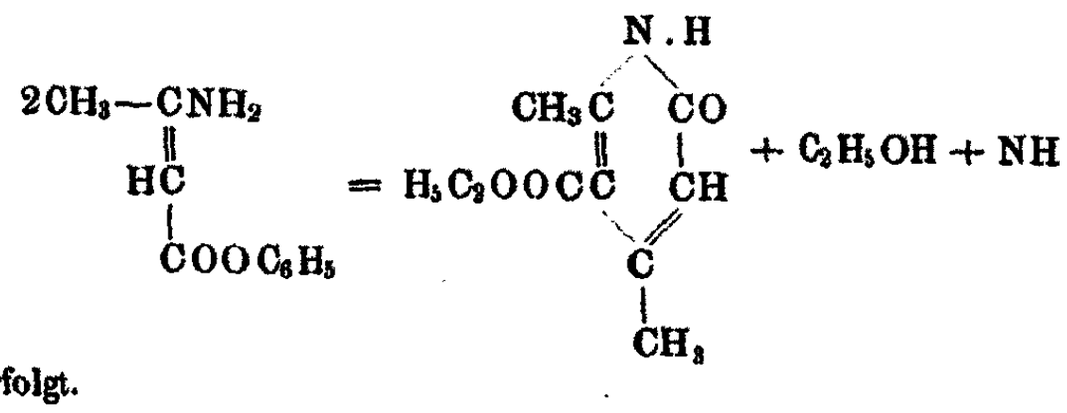
[2]) In Folge eines Druckfehlers findet sich früher die Angabe 95° statt 195°.

0.2555 g lufttrockene Substanz verloren bei 100° 0.0215 g Wasser = 8.41 pCt. gefunden (8.28 pCt. berechnet).

Die Entstehung der Phenyllutidonmonocarbonsäure aus Phenylamidocrotonsäureester und Jodmethyl ist nach den eben ausgeführten Thatsachen wohl im Sinne folgender Gleichung:



zu deuten. Der frei gewordene Jodwasserstoff wirkt im weiteren Verlauf der Reaction verseifend auf den gebildeten Ester ein und ebenso ist es denkbar, dass das Dimethylanilin bei Gegenwart von überschüssigem Jodmethyl eine Umwandlung in Dimethyltoluidin u. s. w. erleidet. Diese Condensation des Phenylamidocrotonsäureesters steht im Gegensatz zu der von Collie[1]) beschriebenen Bildung von Pseudolutidostyril, die nach der Gleichung:



erfolgt.

[1]) Diese Berichte XX, 447.

19. Emil Fischer: Ueber die Verbindungen des Phenylhydrazins mit den Zuckerarten. V.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 15. Januar.)

Wie in der letzten Mittheilung[1]) beschrieben ist, werden die Osazone der Zuckerarten durch starke Salzsäure gespalten in Phenylhydrazin und die bisher unbekannten Oxydationsproducte der Zucker, welche die Gruppe COH.CO. enthalten.

Aus dem Phenylglucosazon entsteht so eine Verbindung

$$CH_2.OH.(CHOH)_3.CO.COH.$$

Die weitere Untersuchung derselben hat die Richtigkeit dieser Formel bestätigt.

Ich habe die Verbindung früher einfach als Oxyglucose bezeichnet; es scheint mir aber jetzt zweckmässiger, für diese Körperklasse, welche voraussichtlich für das Studium der Zucker vielfach benutzt werden wird, einen besonderen Namen »Osone« zu wählen.

Die bei der Bezeichnung der Zucker gebräuchliche Endung »ose« braucht dann nur in »oson« abgeändert zu werden. Die aus Traubenzucker (Glucose) entstehende Verbindung erhält also den Namen Glucoson.

Das Glucoson verhält sich gegen primäre und secundäre Hydrazine und gegen die aromatischen *o*-Diamine genau so wie das Glyoxal. Ferner wird es durch Zinkstaub und Essigsäure leicht reducirt und liefert dabei vorzugsweise Lävulose.

Diese Methode bietet einen neuen und vielversprechenden Weg, um aus den Osazonen die Zuckerarten zu regeneriren.

Sie ist in dieser Gruppe allgemein anwendbar. Ich habe sie geprüft bei dem Glucosazon, Galactosazon, Sorbosazon, Lactosazon, Maltosazon, α- und β-Acrosazon, Formosazon, Arabinosazon und dem Osazon des Isodulcits. In allen Fällen gelingt die Spaltung mit Salzsäure leicht. Die Versuchsbedingungen sind bei dem Glucoson später beschrieben.

Grössere Schwierigkeiten bieten die sauerstoffärmeren Osazone, das Erythrosazon und Glycerosazon. Dieselben werden von concentrirter Salzsäure zunächst in die Hydrochlorate verwandelt. Die letzteren zersetzen sich beim Erwärmen mit der Säure leicht. Aber dabei wird kein Phenylhydrazin abgespalten, sondern die Reaction verläuft in einer anderen, bisher nicht näher untersuchten Weise.

Dasselbe gilt von dem Glyoxalphenylosazon, welches selbst von kochender concentrirter Salzsäure nur langsam zersetzt wird. Noch

---

[1]) Diese Berichte XXI, 2631.

beständiger sind die Osazone der Ketonsäuren. So wird das Derivat der Dioxyweinsäure (Tartrazin) selbst von kochender Salzsäure garnicht angegriffen.

Die vorliegende Spaltung der Osazone ist also offenbar abhängig von dem gesammten Sauerstoffgehalt des Moleküls, wobei aber das Carboxyl gerade den entgegengesetzten Einfluss ausübt, wie das Hydroxyl.

Glucoson.

Für die Darstellung der Verbindung wurde folgendes Verfahren ausgemittelt, dessen peinliche Befolgung für die Gewinnung eines reinen Productes nothwendig ist.

10 g feingepulvertes Phenylglucosazon werden in 100 g concentrirte Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) bei gewöhnlicher Temperatur eingetragen. Beim Schütteln löst sich ein Theil mit dunkelrother Farbe, während der Rest sich in das schwerlösliche, dunkelroth gefärbte Hydrochlorat verwandelt. Man erwärmt jetzt rasch auf 40°, wobei eine klare dunkelrothe Lösung entsteht. Dieselbe wird 1 Minute auf derselben Temperatur gehalten und dann auf 25° abgekühlt. Bei dieser Temperatur lässt man zur Vollendung der Reaction 5—10 Minuten stehen, bis eine Probe sich in viel Wasser bis auf einige dunkle Flocken klar löst. Während dieser Zeit ist die Farbe der Flüssigkeit von dunkelroth in dunkelbraun umgeschlagen und zugleich hat sich eine grosse Menge von salzsaurem Phenylhydrazin abgeschieden. Um das letztere möglichst vollständig zu entfernen, kühlt man durch eine Kältemischung und filtrirt nach 1/4 Stunde über Glaswolle auf der Saugpumpe. Der Rückstand wird mit wenig concentrirter Salzsäure nachgewaschen und das Filtrat mit 1 L Wasser verdünnt. Diese Lösung wird jetzt bei gewöhnlicher Temperatur mit angeschlemmtem Bleiweiss versetzt, bis die Reaction gerade neutral ist und sofort auf der Pumpe filtrirt. Da der grösste Theil der gefärbten Producte durch die Bleisalze niedergerissen wird, so ist das Filtrat nur noch gelbroth.

In dieser Lösung wurde durch Fällen mit Phenylhydrazin der Gehalt an Glucoson bestimmt. Derselbe betrug 2.5 g oder 50 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Für die Isolirung des Glucosons benutzt man die Unlöslichkeit seiner Bleiverbindung.

Man lässt zu dem Zweck in die auf 0° abgekühlte, stark bewegte Flüssigkeit kaltes Barytwasser eintropfen, bis die Farbe in gelb umschlägt und die Lösung auch nach 15 Minuten noch eine deutliche alkalische Reaction zeigt. Hierbei fällt das Glucoson nahezu vollständig mit dem Bleihydroxyd als wenig gefärbter Niederschlag aus. Derselbe wird zunächst auf einem Faltenfilter filtrirt, dann auf ein Saugfilter

übergespült und völlig ausgewaschen. Wenn die Fällung mit Baryt richtig ausgeführt ist, so enthält der Niederschlag kein Chlor. Der noch feuchte Niederschlag wird jetzt mit etwa 60 ccm Wasser und einem geringen Ueberschuss von Schwefelsäure geschüttelt; 2—3 g concentrirte Schwefelsäure, vorher mit etwas Wasser verdünnt, genügen. Die völlige Zersetzung der Bleiverbindung erkennt man leicht an der äusseren Form des Niederschlages und an der bleibenden, stark sauren Reaction der Lösung. Enthält dieselbe Chlor, so muss dieses durch Silbercarbonat entfernt werden.

Die überschüssige Schwefelsäure wird jetzt ohne vorhergehende Filtration durch Zusatz von angeschlemmtem reinem kohlensaurem Baryt entfernt, dann die neutral reagirende Flüssigkeit bis zur völligen Entfärbung mit gewaschener Thierkohle geschüttelt und filtrirt. Dampft man die farblose Lösung im Vacuum auf die Hälfte ein, so fällt der als Bicarbonat gelöste Baryt heraus, und die abermals filtrirte Flüssigkeit enthält jetzt neben Glucoson nur noch kleine Mengen von Barytsalzen. Dieselbe kann für die meisten später beschriebenen Operationen direct verwandt werden. Will man das Glucoson isoliren, so verdampft man im Vacuum auf dem Wasserbade bei möglichst niederer Temperatur bis zum Syrup und nimmt den Rückstand mit absolutem Alkohol auf. Die abermals im Vacuum verdampfte Lösung hinterlässt jetzt das Glucoson als fast farblosen Syrup, welcher nahezu aschenfrei ist und in der Kälte zu einer festen Masse erstarrt. Krystallisirt habe ich das Product bisher nicht erhalten. Dasselbe löst sich in absolutem Alkohol bei längerem Kochen in grosser Menge und wird daraus durch Aether in weissen amorphen Flocken gefällt.

Das Glucoson dreht in wässriger Lösung das polarisirte Licht nur schwach nach links. Es reducirt beim Kochen die Fehling'sche Lösung recht stark; mit Bierhefe gährt es nicht. Von Alkalien und alkalischen Erden wird es selbst in sehr verdünnter, kalter Lösung im Laufe von einigen Stunden völlig verändert. Nach Analogie mit dem Glyoxal sollte man bei dieser Reaction die Entstehung von Gluconsäure erwarten.

Verwendet man für die Umwandlung Kalkwasser, so erhält man neben einer unlöslichen Kalkverbindung ein leicht lösliches Salz, welches vielleicht gluconsaurer Kalk ist; aber dasselbe ist verunreinigt durch eine stark reducirende Substanz, und ich habe es infolgedessen bisher nicht krystallisirt erhalten.

Das Glucoson verbindet sich ähnlich den Zuckerarten leicht mit Blausäure. Erwärmt man beide Körper in sehr concentrirter wässriger Lösung 1—2 Tage auf 50°, so erstarrt die Masse durch Abscheidung von feinen, wenig gefärbten Krystallen. Das Product bedarf der weiteren Untersuchung.

Besonders leicht reagirt das Glucoson mit den Hydrazinen. Seine wässrige Lösung scheidet auf Zusatz von essigsaurem Phenylhydrazin schon in der Kälte nach einigen Minuten Phenylglucosazon ab. Momentan erfolgt die Bildung des letzteren beim Erwärmen auf etwa 60°. Wie schon erwähnt, lässt sich diese Reaction zur Bestimmung des Glucosons, auch in verdünnter wässriger Lösung, selbst bei Anwesenheit von anorganischen Salzen benutzen. Man versetzt zu dem Zwecke die Lösung mit einem Ueberschuss von essigsaurem Phenylhydrazin [1]) und erwärmt eine Viertelstunde auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten wird das Phenylglucosazon auf der Saugpumpe filtrirt, erst mit Wasser, dann mit wenig kaltem Alkohol und zum Schluss mit Aether gewaschen, auf dem Wasserbade getrocknet und gewogen. Fast ebenso leicht verbindet sich das Glucoson mit den secundären Hydrazinen, z. B. dem Methylphenylhydrazin. Je nach den Bedingungen erhält man hierbei das Hydrazon oder das Osazon.

Glucosonmethylphenylhydrazon,

$C_6H_{10}O_5 : N . N(CH_3) . C_6H_5$.

Versetzt man eine kalte Lösung von 1 Theil Glucoson in etwa 10 Theilen absolutem Alkohol mit 1 Theil Methylphenylhydrazin, so beginnt schon nach etwa ½ Stunde die Abscheidung von schwach gelb gefärbten Krystallen. Dieselben werden nach einigen Stunden filtrirt, mit Aether gewaschen und aus nicht zu viel heissem Alkohol umkrystallisirt. Für die Analyse wurde die Substanz im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

	Ber. für ($C_{13}H_{18}N_2O_5$)	Gefunden
C	55.31	55.03 pCt.
H	6.38	6.65 »

Die Verbindung schmilzt beim raschen Erhitzen bei 171° zu einer gelben Flüssigkeit, welche sich aber rasch dunkel färbt und unter lebhafter Gasentwicklung zersetzt. In heissem Wasser ist sie ebenfalls leicht löslich und krystallisirt daraus gerade wie aus Alkohol,

[1]) Zum Nachweis der Aldehyde, Ketone oder der Zuckerarten habe ich früher eine Mischung von salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat empfohlen, weil die käufliche Base damals nicht rein war. Jetzt ist das Präparat des Handels so gut, dass es sich in verdünnter Essigsäure klar und farblos löst. Seitdem verwende ich stets eine Mischung, welche aus gleichen Volumen Phenylhydrazin und 50procentiger Essigsäure, verdünnt mit etwa der dreifachen Menge Wasser, besteht. Da dieselbe sich beim Aufbewahren in schlecht verschlossenen Gefässen oxydirt, so ist es zweckmässig, sie vor jedem Versuche frisch zu bereiten. Bei kleineren Proben fügt man zu der zu prüfenden Flüssigkeit einfach die gleiche Anzahl von Tropfen der Base und 50procentiger Essigsäure. Auch zum Nachweis des Traubenzuckers im Harn ist diese Modification der Probe bequemer und ebenso gut.

beim Erkalten in feinen, fast farblosen Blättchen. Durch starke Säuren wird sie leicht in die Componenten zerlegt. Ihre Bildung erfolgt nach der Gleichung:

$$C_6H_{10}O_6 + C_6H_5N(CH_3).NH_2 = H_2O + C_6H_{10}O_5 : N.N(CH_3).C_6H_5.$$

Ob das Hydrazin an die Aldehyd- oder Ketongruppe des Glucosons getreten ist, bleibt vorläufig unentschieden.

In derselben Weise wirkt das Diphenylhydrazin auf das Glucoson in alkoholischer Lösung. Es entsteht dabei ebenfalls ein farbloses Product, welches aus heissem Wasser leicht krystallisirt und sehr charakteristisch ist.

Die entsprechende Verbindung des Phenylhydrazins habe ich bisher nicht isoliren können. Sie entsteht wahrscheinlich auch in der alkoholischen Lösung des Glucosons auf Zusatz der Base; aber sie ist jedenfalls leichter löslich und wird durch den Ueberschuss der Base viel leichter in das Osazon verwandelt; denn beim längeren Stehen des Gemisches in der Kälte scheidet sich reines Phenylglucosazon ab.

Methylphenylglucosazon.

Durch Combination von Traubenzucker und Methylphenylhydrazin habe ich diese Verbindung nicht erhalten können. Sie entsteht aber sehr leicht aus dem Glucoson und der Hydrazinbase in essigsaurer Lösung.

Versetzt man eine Lösung von Glucoson in etwa 10 Theilen Wasser mit einem Ueberschuss von Methylphenylhydrazin, welches in verdünnter Essigsäure gelöst ist, so färbt sich dieselbe schon in der Kälte nach einiger Zeit gelbroth. Rascher erfolgt die Reaction, wenn man einige Minuten auf 70° erwärmt. Die Lösung trübt sich dann durch Abscheidung eines rothen Oeles und beim Erkalten beginnt eine reichliche Krystallisation von dunkelrothen Nadeln. Dieselben werden nach 1 Stunde filtrirt und erst mit Wasser, dann mit Aether sorgfältig gewaschen. Letzterer löst den grössten Theil der anhaftenden öligen und stark gefärbten Nebenproducte.

Aus heissem Benzol umkrystallisirt bildet die Verbindung feine, gelbrothe Nadeln, welche beim raschen Erhitzen gegen 152° unter lebhafter Gasentwicklung schmelzen.

Für die Analyse wurden dieselben im Vacuum getrocknet.

Ber. für $C_{20}H_{26}N_4O_4$		Gefunden
C	62.17	62.14 pCt.
H	6.73	6.81 »
N	14.5	14.5 »

In Wasser ist das Methylphenylglucosazon nahezu unlöslich. Auch von Aether wird es nur wenig aufgenommen. Dagegen unterscheidet

es sich von dem Phenylglucosazon durch die viel grössere Löslichkeit in Alkohol und Benzol.

Ueber die Constitution der Verbindung kann man nicht zweifelhaft sein. Dieselbe entspricht der Formel:

$$\begin{array}{l} CH_2(OH).(CHOH)_3.\overset{\cdot\cdot}{C}.\overset{\cdot\cdot}{C}H \\ \qquad C_6H_5.(CH_3).N.\overset{\cdot\cdot}{N}\ \overset{\cdot\cdot}{N}.N(\dot{C}H_3).C_6H_5. \end{array}$$

Durch rauchende Salzsäure wird sie gerade wie das Phenylglucosazon in Methylphenylhydrazin und Glucoson gespalten [1]).

Verbindung von Glucoson mit *o*-Toluylendiamin.

Durch Combination von Traubenzucker mit *o*-Phenylendiamin haben P. Griess und Harrow [2]) nicht weniger als vier Verbindungen gewonnen. Eine derselben hat die Zusammensetzung $C_6H_4.N_2.C_6H_{10}O_4$. Sie nennen dieselbe Anhydrogluco-*o*-diamidobenzol und geben ihr vorläufig die Formel $C_6H_4 < \begin{array}{l} N:CH \\ N:C.(CHOH)_3.CH_2.OH. \end{array}$

Ihre Entstehung würde durch folgende empirische Gleichung auszudrücken sein:

$$C_6H_{12}O_6 + C_6H_4(NH_2)_2 = C_6H_4.N_2.C_6H_{10}O_4 + 2H_2O + 2H.$$

Wie aus dem Nachfolgenden ersichtlich, ist die oben angeführte Constitutionsformel unzweifelhaft die richtige.

Der Vorgang ist somit ganz analog der Bildung des Phenylglucosazons, welche ich früher [3]) durch die Gleichung:

$$C_6H_{12}O_6 + 2C_6H_5.N_2H_3 = C_6H_{10}O_4(N_2H.C_6H_5)_2 + 2H_2O + 2H$$

dargestellt habe.

Die der Aldehydgruppe benachbarte Alkoholgruppe des Traubenzuckers wird zur Ketongruppe oxydirt und reagirt dann in der be-

---

[1]) Das Methylphenylglucosazon ist stärker gefärbt als das Phenylglucosazon. Ich mache auf diesen Umstand deshalb aufmerksam, weil von verschiedener Seite die Vermuthung geäussert worden ist, dass manche der Verbindungen, welche ich allgemein als Osazone bezeichne, wegen ihrer starken Färbung den Azoverbindungen ähnlicher seien als den gewöhnlichen Derivaten der Hydrazine. Besonders wird dies immer wieder vor dem Tartrazin behauptet und das letztere zuweilen geradezu als Azokörper bezeichnet. Allerdings ist die Entstehung von Azoverbindungen aus den Hydrazonen oder Osazonen des Phenylhydrazins durch Wanderung von Wasserstoff wohl möglich, aber bei den Derivaten der secundären Hydrazine ist diese Möglichkeit ebenso sicher ausgeschlossen; ihre stärkere Färbung beweist ferner, dass man aus der Farbe allein gewiss nicht die Anwesenheit einer Azogruppe folgern darf.

[2]) Diese Berichte XX, 281, 2205.

[3]) Diese Berichte XX, 823.

kannten Weise in dem einen Falle mit dem Hydrazin, im anderen Falle gleichzeitig mit der Aldehydgruppe auf das Diamin.

Bei Anwendung von Hydrazin ist diese Reaction (Bildung der Osazone) bei allen 1-2-Oxyaldehyden und Oxyketonen leicht auszuführen. Bei Anwendung der aromatischen *o*-Diamine scheint sie jedoch nur in einzelnen Fällen zu gelingen; denn Griess und Harrow haben dieselbe bei den anderen Zuckerarten und selbst bei Einwirkung von Traubenzucker auf *o*-Toluylendiamin nicht mehr beobachtet.

Leicht und glatt erfolgt nun die Bildung solcher Producte bei der Wirkung der Diamine auf das Glucoson und seine Verwandten. Der Grund dafür ist leicht einzusehen, denn diese Verbindungen enthalten ja bereits die Gruppe COH — CO —, welche nach den Untersuchungen von Hinsberg so leicht auf die aromatischen *o*-Diamine einwirkt.

Versetzt man eine wässerige Lösung von Glucoson mit einer Lösung von *o*-Toluylendiamin ohne Zusatz von Säuren, und erwärmt einige Minuten auf dem Wasserbade, so scheidet sich nach dem Erkalten die neue Verbindung in feinen, wenig gefärbten Nadeln ab. Aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, bildet dieselbe sehr feine, biegsame farblose Nadeln, welche meist zu kugeligen Aggregaten vereinigt sind. Bei 100° getrocknet gaben dieselben folgende Zahlen:

Ber. für ($C_{13}H_{16}N_2O_4$)		Gefunden
C	59.09	58.62 pCt.
H	6.06	6.28 »
N	10.6	10.52 »

Sie färben sich gegen 180° dunkel und schmelzen einige Grade höher unter Zersetzung. Sie lösen sich leicht in verdünnter Salzsäure und werden durch Ammoniak unverändert wieder abgeschieden.

Wendet man an Stelle von *o*-Toluylendiamin das *o*-Phenylendiamin an, so entsteht die von Griess und Harrow bereits beschriebene Verbindung.

Der von diesen Autoren gebrauchte Name Anhydrogluco-*o*-diamidobenzol ist zwar nicht besonders glücklich gewählt, aber ich verzichte darauf, einen neuen einzuführen, um eine unnöthige Complicirung der Nomenclatur zu vermeiden und bezeichne deshalb das vorliegende Product als Anhydrogluco-*m*-*p*-diamidotoluol.

Furfurol aus Glucoson.

Bekanntlich liefern verschiedene Kohlenhydrate beim Erhitzen für sich oder beim Kochen mit verdünnten Säuren wechselnde Quantitäten von Furfurol. Dieselbe Verbindung entsteht aus dem Glucoson in verhältnissmässig grosser Menge beim mehrstündigen Erhitzen der ver-

dünnten wässerigen Lösung auf 140° im geschlossenen Rohr. Das Glucoson wird dabei vollständig zerstört. Es scheiden sich Huminsubstanzen ab, und bei der Destillation der filtrirten Flüssigkeit resultirt eine farblose Lösung, welche die bekannte Reaction des Furfurols mit essigsaurem Anilin und die nicht minder charakteristische Bildung des leicht krystallisirenden Furfurolphenylhydrazons [1]) in sehr schöner Weise zeigt. Für die Probe genügt 0.1 g Glucoson.

Lävulinsäure aus Glucoson.

Von Salzsäure wird das Glucoson in ähnlicher Weise zersetzt wie die Dextrose. Es entsteht dabei neben einer grossen Menge von Huminsubstanzen Kohlensäure und eine kleine Menge von Lävulinsäure. Die Probe wurde in der von Wehmer und Tollens [2]) angegebenen Weise ausgeführt. 2 g Glucoson lieferten dabei allerdings nur 0.025 g umkrystallisirtes lävulinsaures Silber.

	Ber. für $(C_5H_7O_3)Ag$	Gefunden
Ag	48.4	47.0 pCt.

Reduction des Glucosons.

Alkalische Mittel sind für diesen Zweck unbrauchbar, weil das Alkali allein schon das Glucoson verändert. Natriumamalgam wirkt in saurer Lösung nur sehr langsam. Leicht gelingt dagegen die Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure. Als Hauptproduct entsteht dabei Lävulose. Erwärmt man eine Lösung von 1 Theil Glucoson in etwa 50 Theilen Wasser mit 10 Theilen Zinkstaub unter allmählichem Zusatz von 3 Theilen concentrirter Essigsäure auf dem Wasserbade, so ist nach etwa 1 Stunde die Reduction beendigt. Man erkennt diesen Punkt leicht daran, dass eine Probe, mit einem Tropfen Phenylhydrazin versetzt, beim kurzen Erwärmen keinen Niederschlag von Glucosazon mehr giebt. Das Zink wird aus der filtrirten Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Filtrat im Vacuum verdampft.

Wird der Rückstand mit absolutem Alkohol aufgenommen, von einer kleinen Menge anorganischer Salze filtrirt und die stark concentrirte alkoholische Lösung mit Aether versetzt, so fällt der Zucker als farbloser Syrup aus. Derselbe zeigt die Reactionen der Lävulose. Er dreht die Ebene des polarisirten Lichtes stark nach links, gährt mit Bierhefe sehr leicht und liefert mit essigsaurem Phenylhydrazin auf dem Wasserbade erhitzt grosse Mengen von Phenylglucosazon. Durch Natriumamalgam wird er endlich in Mannit verwandelt. Die Reduction erfolgt so glatt, dass ich im Stande war, aus 1 g Glucoson reinen Mannit vom Schmelzpunkte 164—166° zu gewinnen.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 574.

[2]) Liebig's Ann. Chem. Pharm. 243, 314.

Da aber die Linksdrehung des Zuckers verglichen mit dem Reductionsvermögen geringer war als diejenige der Lävulose, so vermuthete ich, dass neben der Lävulose auch Dextrose darin enthalten sei. Das ist jedoch nicht der Fall. Ich habe mich davon überzeugt durch die Methode, welche Sieben[1]) für die quantitative Bestimmung der Dextrose neben Lävulose vorgeschlagen hat, und welche nach meiner eigenen Erfahrung beim Invertzucker sehr brauchbar ist. Durch dreistündiges Erwärmen mit 7.5 procentiger Salzsäure wird die Lävulose völlig zerstört, während die Dextrose zum grössten Theil unverändert bleibt und dann mit Fehling'scher Lösung oder mit Phenylhydrazin nachgewiesen werden kann. Der Zucker aus Glucoson wurde bei dieser Behandlung vollständig zerstört.

Die Bildung des Glucosons und seine Reduction zu Zucker ist ein neuer Weg vom Glucosazon zur Lävulose. Die Methode ist viel bequemer, als die früher von Tafel und mir beschriebene, welche auf der Reduction des Glucosazons zu Isoglucosamin beruht, und es ist alle Aussicht vorhanden, dass man dieselbe allgemein zur Umwandlung der Osazone in die Zuckerarten benutzen kann. Ein Beispiel derart bietet die nachfolgende Abhandlung über Acrose.

Man darf ferner erwarten, auf diesem Wege aus all den natürlichen Zuckerarten, welche die Aldehydgruppe enthalten, die isomere Verbindung mit der Ketongruppe zu gewinnen.

Die Reduction der Gruppe CO . CO zu CO . CH(OH) ist bisher nur in wenigen Fällen ausgeführt worden. Aus dem Benzil wurde so bekanntlich das Benzoïn erhalten. Ich habe sie ferner beim Furil beobachtet, welches durch Natriumamalgam zunächst in Furoïn verwandelt wird. Aber der Verlauf der Reaction hängt bei den fetten Verbindungen dieser Classe sehr von der Wahl des Reductionsmittels ab. So erhielt von Pechmann[2]) aus dem Diacetyl mit Zink und Schwefelsäure nicht den einfachen Ketonalkohol, sondern ein pinakonartiges Product.

Zinkstaub und Essigsäure scheinen nun für diesen Zweck ganz besonders geeignet zu sein. Ich habe mich davon überzeugt beim Glyoxal, durch dessen Reduction ich schon vor längerer Zeit mich bemühte, den noch unbekannten Oxyaldehyd zu gewinnen. Natriumamalgam ist hier ganz unbrauchbar; in alkalischer Lösung entsteht bekanntlich Glykolsäure, während in saurer Lösung die Reduction bis zum Glykol fortschreitet.

Mit Zinkstaub und Schwefelsäure erhält man bereits eine Substanz, welche Fehling'sche Lösung reducirt; aber ihre Menge ist zu gering.

---

[1]) Zeitschr. für analyt. Chemie 24, 137.

[2]) Diese Berichte XXI, 1421.

Erwärmt man dagegen eine wässrige Lösung von Glyoxal mit Zinkstaub und Essigsäure, so entsteht eine ausserordentlich stark reducirende Verbindung, welche vielleicht der gesuchte Oxyaldehyd ist, und mit deren Untersuchung ich beschäftigt bin.

Wie bereits erwähnt, werden sämmtliche Osazone der gewöhnlichen Zuckerarten durch rauchende Salzsäure in die Osone verwandelt. Wie leicht die Reaction auszuführen ist, mögen zwei weitere Beispiele beweisen.

Galactoson.

Das Phenylgalactosazon löst sich in der 10 fachen Menge kalter rauchender Salzsäure mit dunkelrother Farbe. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung von salzsaurem Phenylhydrazin. Bei 20° ist die Zersetzung nach ½ Stunde beendet. Wird dann die stark gekühlte Lösung filtrirt, mit der 10 fachen Menge Wasser verdünnt, mit Bleiweiss neutralisirt und abermals filtrirt, so enthält die gelbroth gefärbte Mutterlauge das Galactoson. Die Menge desselben entspricht 40 pCt. der Theorie. Das Product kann in derselben Weise isolirt werden wie das Glucoson.

Mit essigsaurem Phenylhydrazin regenerirt dasselbe ein Osazon, dessen Identität mit dem Galactosazon noch zweifelhaft ist.

Rhamnoson
(aus Rhamnose oder Isodulcit).

Dass der Isodulcit seinen Namen mit Unrecht trägt und vielmehr ein Homologes der Arabinose ist, wurde früher von Tafel und mir [1]) gezeigt. So misslich es nun auch ist, einen alt eingebürgerten Namen zu verlassen, so scheint dies doch zweckmässig, wenn es sich, wie im vorliegenden Falle, um die Bezeichnung zahlreicher Derivate handelt. Ich schliesse mich deshalb dem Vorschlage von Rayman an, welcher gleichzeitig mit uns und Will auf die Aehnlichkeit des Isodulcits mit den Zuckerarten aufmerksam machte und zugleich den neuen Namen Rhamnose wählte. Dementsprechend würde die Isodulcitcarbonsäure den Namen Rhamnosecarbonsäure erhalten, das Osazon des Isodulcits wäre als Phenylrhamnosazon und das daraus durch Salzsäure entstehende Product als Rhamnoson zu bezeichnen.

Erwärmt man 1 Theil Phenylrhamnosazon rasch auf 45°, so löst es sich beim Umschütteln mit dunkelrother Farbe. Man kühlt jetzt sofort auf etwa 35° und nach 2 Minuten bis auf 25° ab. Dabei be-

---

[1]) Diese Berichte XX, 1091; XXI, 1658, 2173.

ginnt eine reichliche Krystallisation von salzsaurem Phenylhydrazin. Nach weiteren 5 Minuten ist die Zersetzung beendet. Die stark gekühlte und dann filtrirte Lösung wird mit der 5 fachen Menge Wasser verdünnt und mit Bleiweiss neutralisirt. Die abermals filtrirte Lösung enthält das Rhamnoson, welche in derselben Weise wie das Glucoson isolirt werden kann. Die Ausbeute beträgt auch hier etwa 50 pCt. der Theorie. Mit essigsaurem Phenylhydrazin regenerirt die Verbindung sehr leicht das als Ausgangsmaterial verwandte Rhamnosazon.

Durch die vorliegenden Versuche ist das schwierige Problem, aus den leicht isolirbaren Osazonen die Zucker zu regeneriren, in brauchbarer Weise gelöst. Welche Vortheile die Methode für das Studium der Zuckergruppe bietet, ist aus der nachfolgenden Abhandlung über die synthetische Acrose zu ersehen.

Bei dieser Arbeit habe ich mich der werthvollen Hülfe des Hrn. Dr. F. Ach erfreut, wofür ich demselben auch hier besten Dank sage.

---

20. Emil Fischer und Julius Tafel: Synthetische Versuche in der Zuckergruppe. III.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 15. Januar.)

Sowohl aus Acroleïnbromid wie aus Glycerose erhielten wir[1]) durch die Wirkung von Baryt resp. Alkalien zwei Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$, welche in Form ihrer Osazone isolirt wurden. Von diesen wurde nur das α-Acrosazon näher untersucht. Durch Reduction desselben mit Zinkstaub und Essigsäure gelang es uns, eine Base zu gewinnen, welche, mit salpetriger Säure behandelt, ein stickstofffreies, nicht krystallisirendes Product lieferte. Da dasselbe die gewöhnlichen Reactionen der Zuckerarten zeigte und beim Erhitzen mit essigsaurem Phenylhydrazin das α-Acrosazon regenerirte, so zögerten wir nicht, dasselbe als α-Acrose zu bezeichnen. Leider ist aber die Ausbeute an diesem Zucker so gering und die Operation selbst so schwierig, dass wir auch mit Opferung von 200 g Acrosazon nicht genügende Mengen erhielten, um denselben zu reinigen und näher zu untersuchen.

---

[1]) Diese Berichte XX, 1093 und 3384.

Wir haben deshalb diesen Weg verlassen. Ungleich bessere Resultate gab die in der vorstehenden Mittheilung beschriebene Methode für die Umwandlung der Osazone in die Zuckerarten.

Aus dem α-Acrosazon lässt sich durch Spaltung mit Salzsäure mit Leichtigkeit eine Verbindung gewinnen, welche dem Glucoson entspricht und welche wir deshalb α-Acroson nennen. Dieselbe zeigt alle Reactionen des Glucosons: Mit Phenylhydrazin regenerirt sie Acrosazon; mit *o*-Toluylendiamin verbindet sie sich ausserordentlich leicht zu einem in Wasser schwer löslichen, krystallinischen Producte; mit Wasser erhitzt, liefert sie Furfurol, und mit Salzsäure erwärmt, neben Huminsubstanzen Lävulinsäure. Durch Zinkstaub und Essigsäure wird sie endlich zu einem Zucker reducirt, welcher mit Bierhefe ebenso leicht gährt, wie die natürlichen Zuckerarten.

α-Akroson.

1 Theil fein zerriebenes α-Akrosazon wird mit 20 Theilen concentrirter Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) rasch auf 45° erwärmt, wobei es sich zu einer klaren, dunkelrothen Flüssigkeit löst. Man hält 1 Minute auf dieser Temperatur, wobei schon die Krystallisation von salzsaurem Phenylhydrazin beginnt und kühlt dann rasch auf etwa 25° ab. Nach 5—10 Minuten ist die Zersetzung beendet, was man leicht daran erkennen kann, dass eine Probe der Flüssigkeit sich in viel Wasser bis auf einige dunkle Flocken klar löst. Die zur völligen Abscheidung des salzsauren Phenylhydrazins stark gekühlte Flüssigkeit wird jetzt auf der Saugpumpe über Glaswolle filtrirt, das Filtrat mit der 7fachen Menge Wasser verdünnt und mit angeschlemmtem Bleiweiss neutralisirt. Die rothgelb gefärbte Mutterlauge enthält das Acroson, und zwar nach der Bestimmung mit Phenylhydrazin 50 pCt. der theoretischen Menge. Die Isolirung desselben geschieht gerade so, wie diejenige des Glucosons. Die Lösung wird zunächst mit Thierkohle behandelt, dann filtrirt, stark abgekühlt und nun tropfenweise unter fortwährendem Umschütteln mit kaltem Barytwasser bis zur schwachen alkalischen Reaction versetzt. Dabei fällt das Acroson vollständig in Verbindung mit Blei neben überschüssigem Bleihydroxyd als fast farbloser, amorpher Niederschlag. Derselbe wird auf Faltenfiltern, später auf der Saugpumpe filtrirt, ausgewaschen, dann mit nicht zu viel Wasser angeschlemmt und in der Kälte mit überschüssiger Schwefelsäure zersetzt. Enthält die Lösung jetzt Chlor, was bei richtiger Fällung mit Baryt nicht der Fall ist, so muss dasselbe durch vorsichtigen Zusatz von Silbercarbonat entfernt werden. Die Flüssigkeit wird ohne vorhergehende Filtration mit reinem Bariumcarbonat neutralisirt, dann durch Schütteln mit reiner Thierkohle völlig entfärbt, filtrirt und im Vacuum aus dem Wasserbade abdestillirt. Dabei fällt nochmals kohlensaurer Baryt aus und die abermals filtrirte Flüssigkeit

enthält jetzt ausser Acroson nur noch geringe Mengen von unorganischer Substanz. Diese Lösung kann direct für die meisten Versuche benutzt werden. Wird dieselbe im Vacuum völlig eingedampft, so bleibt ein Syrup, welcher sich in heissem, absolutem Alkohol bis auf geringe Mengen von Asche löst. Beim Verdampfen hinterlässt die alkoholische Flüssigkeit das Acroson als fast farblosen Syrup, welcher in der Kälte zu einer harten, amorphen Masse erstarrt.

Das Acroson giebt selbst in sehr verdünnter, wässeriger Lösung mit essigsaurem Phenylhydrazin schon in der Kälte einen Niederschlag von Acrosazon; rasch und vollständig vollzieht sich die Bildung desselben bei 10 Minuten langem Erhitzen auf dem Wasserbade. Man kann auf diesem Wege das Acroson leicht quantitativ bestimmen.

Von Alkalien wird das Acroson bereits in der Kälte rasch verändert.

Erwärmt man seine wässerige Lösung mit *o*-Toluylendiamin nur bis zum Sieden, so fällt beim Erkalten eine in feinen, biegsamen Nadeln krystallisirende Verbindung aus. Dieselbe krystallisirt sehr leicht aus heissem Wasser, löst sich in verdünnten Mineralsäuren, färbt sich gegen 180° braun und schmilzt vollständig bis 185° unter fortschreitender Zersetzung. Die Aehnlichkeit der Substanz mit der in der vorstehenden Mittheilung beschriebenen Verbindung des Glucosons und des *o*-Toluylendiamins ist ebenso gross, wie diejenige zwischen Acrosazon und Glucosazon.

Furfurol aus α-Acroson.

Wird die verdünnte wässerige Lösung des Acrosons im geschlossenen Rohr einige Stunden auf 140° erhitzt, so scheiden sich reichliche Mengen von Huminsubstanzen ab und durch Destillation erhält man aus dem Filtrate eine farblose Lösung von Furfurol, welches durch essigsaures Anilin und durch Phenylhydrazin nachgewiesen wurde.

Lävulinsäure aus Acroson.

Beim sechsstündigen Erhitzen mit 18 procentiger Salzsäure auf dem Wasserbade wird das Acroson völlig zerstört und liefert dabei neben Huminsubstanzen Lävulinsäure, welche in der bekannten Weise als Silbersalz isolirt wurde. Die Menge derselben ist allerdings sehr gering, aber sie entspricht ungefähr der Ausbeute aus Glucoson und beträgt etwa $2^1/_2$ pCt. des angewandten Acrosons. Das Silbersalz zeigte den Silbergehalt des Lävulats (gef. Ag 48.2, ber. 48.4 pCt.).

Reduction des α-Acrosons.

Erwärmt man die verdünnte, wässerige Lösung des Acrosons mit Zinkstaub und Essigsäure auf dem Wasserbade, so wird dasselbe im Laufe von etwa einer Stunde völlig reducirt. Das Ende der Reaction

erkennt man durch eine Probe mit Phenylhydrazin, welche eben zum Sieden erhitzt und abgekühlt kein Osazon mehr abscheiden darf. Die filtrirte Flüssigkeit wird dann mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Filtrat im Vacuum auf dem Wasserbade verdampft. Der Rückstand wird mit absolutem Alkohol aufgenommen, von einer kleinen Menge unorganischer Salze abfiltrirt und die stark concentrirte alkoholische Lösung mit viel Aether versetzt. Dabei fällt der Zucker, welchen wir vorderhand ebenfalls Acrose nennen, in farblosen Flocken aus, welche bald zu einem Syrup zerfliessen. Dieses Product zeigt nun die grösste Aehnlichkeit mit den natürlichen Zuckerarten. Es schmeckt süss, reducirt die Fehling'sche Lösung und liefert beim Erhitzen mit essigsaurem Phenylhydrazin auf dem Wasserbade nach 10—15 Minuten eine reichliche Krystallisation von α-Acrosazon. In wässeriger Lösung mit Bierhefe versetzt, entwickelt es bei Zimmertemperatur schon nach einer halben Stunde reichliche Mengen von Kohlensäure; die Entwickelung derselben dauert stundenlang fort. Der Vorgang erscheint gerade so wie bei Dextrose und Lävulose. Ob dabei Alkohol gebildet wird, haben wir allerdings bei der geringen uns zur Verfügung stehenden Menge noch nicht nachgewiesen.

Durch Natriumamalgam wird die Acrose leicht reducirt; dabei entsteht eine Verbindung von der Formel $C_6H_{14}O_6$ (ber. C 39.6, H 7.7 pCt.; gef. C 39.7, H 8.0 pCt.), welche aus Alkohol in feinen, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Platten krystallisirt und grosse Aehnlichkeit mit dem Mannit hat. Unser Präparat zeigte z. B. denselben Schmelzpunkt 164—165°, ist in Wasser sehr leicht, in absolutem Alkohol recht schwer löslich, schmeckt süss und reducirt alkalische Kupferlösung nicht. Wir halten die Substanz, welche wir Acrit nennen, vorläufig für die optisch inactive Form des Mannits.

Diese Versuche wurden mit α-Acrosazon verschiedenen Ursprungs, theils aus Acroleïn, theils aus Glycerin angestellt und ergaben immer das gleiche Resultat, wodurch die früher von uns behauptete Identität der beiden Osazone bestätigt wird.

Die α-Acrose ist die erste synthetische Zuckerart der Hexanreihe, welche mit Hefe gährte. Sie liefert ferner, wie die Untersuchung des Acrosons lehrt, alle die charakteristischen Reactionen der natürlichen Zuckerarten Dextrose, Lävulose und Galactose. Sie unterscheidet sich von denselben nur durch die optische Inactivität.

Durch diese Beobachtungen wird es in hohem Grade wahrscheinlich, dass die α-Acrose, gerade so wie die vorher erwähnten natürlichen Zuckerarten, eine normale Kohlenstoffkette enthält, und dass dieselbe in der That, wie wir es früher [1]) bereits dargestellt

[1]) Diese Berichte XX, 2568.

haben, durch Zusammentritt von zwei Molekülen Glycerinaldehyd entsteht.

Damit wäre der erste erfolgreiche Schritt für die Synthese der wichtigeren Zuckerarten gethan. Mit den Versuchen, aus inactiver Acrose durch Pilzgährung einen optisch activen Zucker zu bereiten, sind wir bereits beschäftigt.

Schliesslich sagen wir Hrn. Dr. F. Ach für die Hülfe bei dieser Arbeit unseren besten Dank.

---

21. Emil Fischer und W. J. Laycock: Ueber das Metaceton.

[Aus dem chem. Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 15. Januar.)

Durch Destillation von Zucker mit Calciumoxyd erhielt Fremy eine bei 84° siedende Flüssigkeit, welche er Metaceton nannte und welche die Formel $C_6H_{10}O$ haben soll. Dasselbe Product ist später von Gottlieb[1]) und Benedikt[2]) untersucht worden. Ersterer erhielt daraus durch Behandlung mit Alkali oder durch Oxydation mit Chromsäure die damals noch unbekannte Propionsäure, welche er Metacetonsäure nannte. Letzterer bestätigte durch eine neue Analyse und durch eine Dampfdichtebestimmung die von Fremy aufgestellte Formel. Nach diesen sehr bestimmten Angaben konnte man kaum daran zweifeln, dass das Metaceton eine einheitliche Verbindung $C_6H_{10}O$ sei.

Um die Constitution derselben, über welche bisher nur Vermuthungen vorliegen, aufzuklären, schien uns das Phenylhydrazin ein geeignetes Mittel zu sein. In der That führte uns die Anwendung der Base sehr bald zum Ziele. Aber es ergab sich das unerwartete Resultat: dass die Verbindung $C_6H_{10}O$ gar nicht existirt, sondern ein Gemenge von Propylaldehyd, Dimethylfurfuran, und einem dritten kohlenwasserstoffähnlichen Producte ist. Ausser diesen entsteht aber bei der Zersetzung des Zuckers durch Kalk noch eine grössere Anzahl von theils niedriger, theils höher siedenden Körpern, unter welchen wir ebenfalls Homologe des Furfurans beobachtet haben.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 52, 127.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 162, 303.

Die Destillation des Zuckers haben wir nach der Vorschrift von Gottlieb in grösserem Maassstabe ausgeführt. Hundert Kilo Zucker wurden mit 300 Kilo gebranntem Kalk gemischt, in 25 Portionen aus einer eisernen Retorte destillirt und die flüchtigen Producte in einer Reihe von sehr gut gekühlten Flaschen verdichtet. Neben einer wässerigen Lösung, welche viel Aceton enthielt, resultirten dabei 3.6 Kilo eines dunklen Oels. Wir nennen dasselbe später der Kürze halber Zuckeröl. Dasselbe wurde zunächst mit einem Le Bel'schen Apparate fractionirt. Dabei destillirten 1.16 Kilo von 30—115°, und 1.78 Kilo von 115—280°. Als Rückstand blieb ein dunkles Harz. Aus der zweiten Fraction wurde durch wiederholte Destillation der unter 115° siedende Theil abgeschieden und mit der ersten Fraction vereinigt. Diese von 30—115° siedende Menge des Zuckeröls diente für die nachfolgende Untersuchung. Sie wurde zunächst zur völligen Entfernung des Acetons und der gelben Farbe mit verdünnter Natronlauge gewaschen, und nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat in zwei Theile zerlegt: Fraction A von 30—65°. Fraction B von 65—115°.

Fraction A.

Ihr Gewicht betrug 117 g. Mit 50 g Phenylhydrazin gemischt, trübte sie sich bald durch Abscheidung von Wasser. Nach zweistündigem Stehen war noch unverändertes Phenylhydrazin vorhanden, wovon man sich leicht durch Schütteln einer Probe mit Wasser überzeugen kann. Das letztere löst die unveränderte Base und reducirt dann Fehling'sche Lösung. Durch diese Behandlung werden sämmtliche Aldehyde und Ketone in die schwer flüchtigen Phenylhydrazone verwandelt. Die Mischung wurde jetzt aus dem Wasserbade destillirt, wobei die vom Hydrazin nicht veränderten Producte als farbloses leicht bewegliches Oel übergingen. Der Rückstand bestand zum grossen Theil aus Propylaldehydphenylhydrazon, wie später gezeigt wird. Das Destillat wurde zunächst mit Natrium behandelt, darüber destillirt und schliesslich fractionirt.

Die Fraction von 25—45° betrug etwa ein Zehntel der gesammten Flüssigkeit und war ein Gemisch, welches wir nicht zerlegen konnten. Sie enthält wahrscheinlich Furfuran, denn sie giebt folgende Reactionen:

Von Natrium wird sie nicht verändert. Mit concentrirter Salzsäure geschüttelt bräunt sie sich.

Mit concentrirter Schwefelsäure liefert sie unter Erwärmen eine dunkle amorphe Masse, welche in Wasser unlöslich ist und beim Waschen mit Natronlauge rothgelb wird.

Die Fraction 45—65° bildet den Haupttheil der Masse; sie ist ebenfalls ein Gemenge und enthält höchst wahrscheinlich Monomethylfurfuran.

Mit concentrirter Salzsäure geschüttelt bräunt sie sich ebenfalls. Mit concentrirter Schwefelsäure behandelt scheidet sie ein festes Product ab.

Durch sehr verdünnte Salzsäure wird sie beim sechsstündigen Erhitzen auf 170° theilweise gelöst. Der vom dunklen Oel abfiltrirten Lösung entzieht Aether ein flüssiges Product, welches in seinen Eigenschaften an das später erwähnte Acetonylaceton erinnert. Mit essigsaurem Ammoniak gekocht giebt diese Substanz sehr schön die von Knorr entdeckte Pyrrol-Reaction.

Materialmangel hat uns an der ausführlichen Untersuchung der Verbindung verhindert, aber es scheint uns wohl möglich, dass sie aus einem Monomethylfurfuran durch Wasseraddition entsteht und vielleicht die Constitution $COH.CH_2.CH_2.CO.CH_3$ hat.

Fraction B. 65—115°.

Dieselbe wurde ebenfalls mit verdünnter Natronlauge gewaschen, das ungelöste Oel mit 250 g Phenylhydrazin versetzt und dann die gesammte Masse aus dem Oelbade destillirt, bis die Temperatur des Bades auf 170° gestiegen war. Aus dem Destillat wurden nach der Behandlung mit Natrium, welches einen Theil der Flüssigkeit zerstört, durch wiederholte fractionirte Destillation 90 g einer von 85 bis 100° siedenden farblosen, leicht beweglichen Flüssigkeit gewonnen. Dieselbe gab folgende Zahlen:

C	78.9	79.4 pCt.
H	9.4	9.5 »

während die frühere Formel des sogenannten Metacetons $C_6H_{10}O$ verlangt.

C	73.4 pCt.
H	10.2 »

Diese Flüssigkeit bestand nun zum grösseren Theil aus dem von Paal[1]) entdeckten Dimethylfurfuran. Zum Nachweis desselben benutzten wir die ebenfalls von Paal aufgefundene Verwandlung des Körpers in Acetonylaceton.

Zu dem Zwecke wurde das Oel mit sehr verdünnter Salzsäure auf 170° erhitzt, wobei 2 Drittheile desselben in Lösung gingen. Das ungelöste Oel siedet gegen 100°, und scheint ein Kohlenwasserstoff zu sein. Aus der filtrirten wässrigen Lösung wurde mit kohlensaurem Kali das Acetonylaceton abgeschieden; dasselbe destillirte von 186 bis 188°, gab die Knorr'sche Pyrrol-Reaction und lieferte mit Phenylhydrazin das ebenfalls von Paal beschriebene Dihydrazon:

$$CH_3.\underset{\underset{NH.C_6H_5}{|}}{\overset{\overset{N}{\|}}{C}}.CH_2.CH_2.\underset{\underset{NH.C_6H_5}{|}}{\overset{\overset{N}{\|}}{C}}.CH_3$$

[1]) Diese Berichte XX, 1085.

Für das letztere fanden wir den Schmelzpunkt 118—120°.

Aus den beiden Fractionen A und B wurden, wie oben angegeben, die Aldehyde und Ketone durch Behandlung mit Phenylhydrazin entfernt. Die daraus entstehenden Hydrazone blieben bei der späteren Destillation als schwere Oele zurück. Dieses Oel wurde zunächst zur Entfernung von überschüssigem Phenylhydrazin mit verdünnter Essigsäure gewaschen, dann mit kohlensaurem Kali getrocknet und im Vacuum destillirt. Unter dem Drucke von 50 mm ging fast die gesammte Menge von 173—175° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) über. Das Product ist zum grössten Theil Propylaldehydphenylhydrazon. Durch Schmelzen mit Chlorzink wurde dasselbe in Skatol verwandelt, welches nach der Destillation mit Wasserdampf und Umkrystallisiren aus Ligroin den Schmelzpunkt 94—95° zeigte. [1])

Die Menge des Hydrazons betrug über 300 g, woraus sich 117 g ursprünglichen Propylaldehyds berechnen. Die Menge desselben war jedenfalls grösser, weil beim Waschen des rohen Oels mit Wasser neben Aceton auch Propylaldehyd vom Wasser gelöst wird.

Die Auffindung des Propylaldehyds in dem sogenannten Metaceton erklärt die analytischen Resultate von Fremy und Benedikt. Dieselben untersuchten ein Gemisch des Aldehyds, des Dimethylfurfurans und der kohlenwasserstoffähnlichen Beimengungen und erhielten so durch Zufall die Zahlen, aus welchen sie die Formel $C_6H_{10}O$ ableiteten.

Ferner erklärt sich dadurch die von Gottlieb beobachtete Bildung der Propionsäure (Metacetonsäure). Dieselbe entstand offenbar aus dem Propylaldehyd, welcher durch das Alkali oder durch Oxydation in die Säure verwandelt wurde.

Der über 115° siedende Theil des Zuckeröls ist ebenfalls ein complicirtes Gemenge. Die von 115—150° siedende Fraction lässt sich auch durch Phenylhydrazin scheiden in ein indifferentes über Natrium destillirbares Oel, welches wahrscheinlich die höheren Homologe des Furfurans enthält, und in ein schwer flüchtiges Product, welches aus den Hydrazonen von kohlenstoffreichen Ketonen respective

---

[1]) Die Bildung des Skatols scheint uns das sicherste und bequemste Mittel zur Erkennung des Propylaldehyds zu sein. Einige Tropfen des Aldehyds genügen für diese Probe. Man mischt dieselben mit etwa der doppelten Menge Phenylhydrazin, erwärmt gelinde, wäscht dann mit stark verdünnter Essigsäure, filtrirt durch ein nasses Filter und erhitzt das zurückbleibende Oel mit etwa der gleichen Menge Zinkchlorid im Oelbade auf 180°. Sofort macht sich der charakteristische Geruch des Skatols bemerkbar.

Handelt es sich um den Nachweis des Propylaldehyds in Gemengen, so verfährt man wie bei dem obigen Versuche.

Aldehyden besteht. Die letzteren lassen sich ebenso leicht dem ursprünglichen Oele durch Schütteln mit Natriumbisulfit entziehen.

Die Auffindung von Propylaldehyd und Furfuranderivaten in dem Zuckeröl legte den Gedanken nahe, dieselben Producte nach der gleichen Methode im Holztheer aufzusuchen. Eine ähnliche Untersuchung hat bereits Atterberg[1]) vor längerer Zeit angestellt.

In dem Vorlauf eines leichten Theeröls aus Fichtenholz fand er zwei Producte, welche er nach dem Verhalten gegen Natrium und concentrirte Mineralsäuren für Furfuran und Monomethylfurfuran (Sylvan) hielt. Den exacten Beweis für diese allerdings sehr wahrscheinliche Ansicht konnte er damals, wo die Arbeiten von Paal noch nicht erschienen waren, nicht geben.

Durch das freundliche Entgegenkommen des Hrn. Dr. Klein, Director der chemischen Fabrik zu Felsö Dios in Ungarn, welchem wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank sagen, sind wir in den Besitz von verschiedenen Proben Holztheer gelangt. In dem Vorlauf des leichten Theeröls haben wir in der That reichliche Mengen von Propylaldehyd und ferner Furfuranderivate gefunden.

Aus der Fraction 85—100° erhielten wir durch Zersetzung mit verdünnter Salzsäure ein Diketon, welches aller Wahrscheinlichkeit nach das Acetonylaceton ist.

Die Fraction von 100—120° gab bei derselben Behandlung ein Keton, welches nach der Analyse und dem Schmelzpunkte der Phenylhydrazinverbindung das nächste Homologe des Acetonylacetons zu sein scheint.

Die Resultate der Arbeit sind zusammengefasst Folgende:

I. Das sogenannte Metaceton ist ein Gemenge von Propylaldehyd Dimethylfurfuran und kohlenwasserstoffartigen Producten.[2])

II. Das bei der Destillation vom Rohrzucker mit Kalk entstehende Oel ist ein sehr complicirtes Gemenge. Dasselbe enthält ausser Aceton Kohlenwasserstoffe, ferner Propylaldehyd, Dimethylfurfuran und wahrscheinlich dessen niedere und höhere Homologe.

III. Der Holztheer enthält den bisher nicht beobachteten Propylaldehyd, ferner Dimethylfurfuran und wahrscheinlich dessen höhere Homologe.

Wir werden diese Versuche fortsetzen.

---

[1]) Diese Berichte XIII, 879.

[2]) Wir wollen bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam machen, dass vor einiger Zeit E. v. Lippmann (Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie 1887, 388) bereits die Vermuthung ausgesprochen hat, das Metaceton sei ein Derivat des Furfurans, ohne aber die Frage experimentell zu behandeln.

22. Emil Fischer und Julius Tafel: Oxydation des Glycerins. II.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 16. Januar.)

Das aus Bleiglycerat und Brom entstehende Product, welches wir in der letzten Mittheilung [1]) als Glycerose bezeichnet haben, vereinigt sich mit Blausäure, und aus dem Additionsproducte entstehen durch Verseifung Oxysäuren, unter welchen wir die schon bekannte Erythroglucinsäure und die noch unbekannte Trioxyisobuttersäure vermutheten. Die nähere Untersuchung hat ergeben, dass die letztere Säure bei weitem das Hauptproduct der Reaction ist; von der Erythroglucinsäure konnten wir dagegen nicht genügende Mengen isoliren, um ihre Identität sicher festzustellen. Die Trioxyisobuttersäure kann nach Allem, was wir über die Addition von Blausäure wissen, nur aus Dioxyaceton entstehen. Wir ziehen daraus den Schluss, dass auch die Glycerose, auf dem von uns benutzten Wege dargestellt, zum grössten Theile aus Dioxyaceton besteht.

Trioxyisobuttersäure, $\begin{matrix}CH_2OH\\CH_2OH\end{matrix}>C(OH).COOH$.

250 g einer wässerigen Lösung von frisch bereiteter Glycerose, deren Reductionsvermögen 50 g Traubenzucker entsprach, wurden mit 30 g wasserfreier Blausäure versetzt und im verschlossenen Gefässe erst 12 Stunden auf 50°, dann noch 12 weitere Stunden auf 60° erhitzt und die kaum gefärbte Mischung zur Entfernung der überschüssigen Blausäure im Vacuum auf etwa 150 ccm eingedampft. Diese Lösung wurde in einer Kältemischung abgekühlt und mit gasförmiger Salzsäure gesättigt. Sie färbt sich dabei nur schwach braun. Sie bleibt jetzt 12 Stunden bei 0° und dann noch 2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen, wobei die Farbe etwas dunkler wird. Höhere Temperatur ist bei der Verseifung sorgfältig zu vermeiden. Das Gemisch wird nun wiederum im Vacuum aus dem Wasserbade möglichst vollständig verdampft, der Rückstand mit etwa 1 L Wasser gelöst, mit 450 g krystallisirtem Barythydrat, welches in wenig heissem Wasser gelöst ist, versetzt und gekocht. Dabei fallen die Oxysäuren zum allergrössten Theil als basische Barytsalze in Form eines gelblichen, flockigen Niederschlages aus. Das Gewicht desselben in lufttrockenem Zustande betrug 180 g. Die Mutterlauge, vom überschüssigen Baryt durch Kohlensäure befreit, hinterliess beim Verdampfen nur 24 g eines zum Gummi eintrocknenden Syrups, aus welchem wir kein reines Product mehr isoliren konnten. Bei weitem der grösste Theil der ent-

[1]) Diese Berichte XXI, 2634.

standenen Säuren ist also offenbar in dem unlöslichen Barytsalze enthalten. Dasselbe wurde mit überschüssiger, warmer Schwefelsäure zersetzt, das Filtrat von der Schwefelsäure durch genaues Ausfällen mit Barytwasser befreit und dann mit reinem kohlensaurem Kalk in der Hitze neutralisirt. Die abermals filtrirte und stark eingedampfte Flüssigkeit erstarrte bei mehrtägigem Stehen zu einem dicken Brei von feinen weissen Nädelchen. Dieselben sind das Calciumsalz der Trioxyisobuttersäure. Sie werden filtrirt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen. Die concentrirte Mutterlauge liefert eine zweite, reichliche Krystallisation. Die Gesammtausbeute von krystallisirtem, lufttrockenem Salze betrug 100 g. Dasselbe wurde aus dem gleichen Gewichte heissen Wassers umkrystallisirt und hat dann, nach der später angeführten Analyse, die Zusammensetzung $(C_4H_7O_5)_2Ca + 4H_2O$.

Zur Bereitung der freien Säure wurde das Kalksalz mit der berechneten Menge Oxalsäure zersetzt. Die Mutterlauge hinterliess beim Verdampfen einen farblosen Syrup, welcher beim Verreiben mit Alkohol krystallinisch erstarrte. Das Product wurde in heissem Alkohol gelöst; aus der concentrirten Lösung scheidet sich die Trioxyisobuttersäure in feinen, farblosen Prismen ab, welche für die Analyse im Vacuum getrocknet wurden.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_8O_5$
C	35.19	35.29 pCt.
H	5.77	5.88 »

Die Säure schmilzt bei 116° und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Aufblähen und schliesslicher Verkohlung. Sie ist in Wasser sehr leicht, in absolutem Alkohol viel schwerer löslich. Von Aether wird sie nur wenig, von Benzol und Chloroform gar nicht gelöst. Sie reagirt und schmeckt stark sauer und löst kohlensaure Salze schon in der Kälte leicht auf. Vor den meisten einbasischen Oxysäuren der Fettreihe ist die Trioxyisobuttersäure durch ihre schönen Eigenschaften ausgezeichnet.

Das Calciumsalz, welches oben schon erwähnt ist, bildet feine, verfilzte Nadeln. Es löst sich leicht in der gleichen Gewichtsmenge warmen Wassers und krystallisirt, wenn es rein ist, beim Erkalten sofort wieder aus. In absolutem Alkohol ist es unlöslich. Im lufttrockenen Zustande hat es die Zusammensetzung $(C_4H_7O_5)_2Ca + 4H_2O$ und verliert sein Krystallwasser nicht im Exsiccator, wohl aber vollständig bei 125°.

Das im Vacuum getrocknete Salz verlor bei 125° 18.42 pCt. seines Gewichts; für $(C_4H_7O_5)_2Ca + 4H_2O$ berechnet sich 18.85 pCt.

In dem bei 125° getrockneten Salze wurde der Calciumgehalt bestimmt:

	Gefunden	Ber. für $(C_4H_7O_5)_2$
Ca	12.95	12.90 pCt.

Das neutrale Bleisalz entsteht durch Kochen der wässerigen Lösung der Säure mit Bleicarbonat und scheidet sich aus dem stark eingedampften Filtrate langsam in feinen, farblosen Prismen ab. Das einmal krystallisirte Salz ist selbst in heissem Wasser ziemlich schwer löslich und braucht immer längere Zeit, ehe es aus dieser Lösung wieder auskrystallisirt. Im Vacuum getrocknet hat dasselbe die Zusammensetzung $(C_4H_7O_5)_2Pb + H_2O$. Es verliert sein Krystallwasser bei 130° sehr langsam, indem es zu einem farblosen Glase zusammensintert.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $(C_4H_7O_5)_2Pb + H_2O$
Pb	42.13	41.75	41.75 pCt.

Das neutrale Barytsalz haben wir bisher nicht krystallisirt erhalten. Es bleibt beim Verdampfen der wässerigen Lösung als gummiähnliche Masse zurück.

Das basische Barytsalz fällt aus der heissen, wässerigen Lösung der Säure auf Zusatz von überschüssigem Barytwasser vollständig als voluminöser Niederschlag, welcher aus feinen Nädelchen besteht. Im Vacuum getrocknet hat dasselbe nach der Barytbestimmung die Zusammensetzung $C_4H_6O_5Ba$.

	Gefunden	Berechnet
Ba	50.10	50.52 pCt.

Neben dem Carboxyl betheiligt sich also offenbar ein Hydroxyl an der Salzbildung. Durch Kochen mit reinem Wasser wird das Salz theilweise zersetzt, wobei die Flüssigkeit alkalische Reaction annimmt.

Das neutrale Strontiumsalz gleicht der Kalkverbindung und krystallisirt aus der stark concentrirten Lösung in feinen, biegsamen, weissen Nädelchen.

Das Natriumsalz ist in Wasser überaus leicht löslich und krystallisirt ebenfalls aus der syrupdicken Lösung in Prismen.

In der wässerigen Lösung der neutralen Salze erzeugt neutrales Bleiacetat keinen Niederschlag. Dadurch unterscheidet sich die Trioxyisobuttersäure sehr scharf von der Erythroglucinsäure.

Reduction der Trioxyisobuttersäure.

Wird die Trioxyisobuttersäure mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor gekocht, so entsteht ein Gemenge jodhaltiger Säuren, von welchen eine krystallisirt erhalten wurde. Dieselbe ist nach ihrem Jodgehalte eine Dijodisobuttersäure. Durch weitere Reduction dieser jodhaltigen Producte mit Zink und Schwefelsäure wird dann Isobuttersäure gebildet.

Isobuttersäure aus Trioxyisobuttersäure. 14 Theile des krystallisirten trioxyisobuttersauren Calciums wurden mit 100 Theilen Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° und 3 Theilen amorphen Phosphors 5 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die Flüssigkeit

ist dann nur wenig gefärbt und enthält nur noch geringe Mengen unveränderten Phosphors. Sie wird mit demselben Volumen Wasser verdünnt und mit Aether sorgfältig ausgezogen. Beim Verdunsten des letzteren bleibt ein dunkles Oel, das direct mit viel verdünnter Schwefelsäure übergossen und unter guter Kühlung mit kleinen Portionen Zinkstaub behandelt wurde. Dabei geht es ziemlich rasch in Lösung. Die Reduction wurde bei Zimmertemperatur noch einige Stunden fortgesetzt und schliesslich das Ganze mit Wasserdampf destillirt. Das stark sauer reagirende, nach Buttersäure riechende Destillat wurde mit kohlensaurem Kalk neutralisirt und abgedampft. Es blieb ein völlig weisses Salz zurück. Die Ausbeute betrug auf 14 Theile trioxybuttersaures Calcium 3.2 Theile wasserfreies Salz, entsprechend 41 pCt. der theoretisch möglichen Menge.

Aus dem Calciumsalze wurde die freie Säure als farbloses Oel erhalten, welches auch bei starkem Abkühlen nicht erstarrt, sich mit wenig Wasser nicht mischt und in ätherischer Lösung mit Chlorcalcium getrocknet bei 154° siedete. (Bstd. 750 mm, Quecksilberfaden ganz im Dampf.)

Das schon erwähnte Calciumsalz wurde zweimal aus heissem Wasser krystallisirt und die erhaltenen feinen, weissen Nädelchen zwischen Papier getrocknet. Sie haben dann die Zusammensetzung $(C_4H_7O_2)_2Ca + 5H_2O$ und verlieren ihr Wasser schon im Exsiccator über Schwefelsäure.

Die Substanz verlor im Vacuum 29.57 pCt. ihres Gewichts; berechnet sind 29.60 pCt.

In der im Vacuum getrockneten Substanz wurde der Calciumgehalt bestimmt.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $(C_4H_7O_2)_2Ca$
Ca	18.85	18.59	18.69 pCt.

Das Silbersalz fällt in charakteristischen sechseckigen Blättchen aus, wenn man eine selbst ziemlich verdünnte Lösung des Calciumsalzes mit Silbernitratlösung versetzt.

Das Bleisalz krystallisirt in glänzenden farblosen Blättchen, welche unter kochendem Wasser schmelzen. Nach alledem ist die Säure unzweifelhaft Isobuttersäure.

Dijodisobuttersäure: Wird die ätherische Lösung der bei der Behandlung der Trioxyisobuttersäure mit Jodwasserstoff erhaltenen Jodsäuren mit Quecksilber bis zur Entfärbung geschüttelt und der Aether verdunstet, so bleibt ein fast farbloses Oel, das sich jedoch rasch roth färbt. Wird es mit Wasser überschichtet, so krystallisiren beim Stehen weisse Nädelchen aus. Der grössere Theil des Productes bleibt aber auch bei wochenlangem Stehen ölig. Die Krystalle wurden durch Absaugen vom Oel befreit und aus heissem Wasser umkrystalli-

sirt. Die im Vacuum getrocknete Substanz zeigt einen der Formel $C_4H_6O_2J_2$ entsprechenden Jodgehalt.

	Gefunden	Berechnet
J	74.90	74.63 pCt.

Die Jodsäure gleicht äusserlich sehr der β-Jodpropionsäure, ist aber in heissem Wasser bedeutend schwerer löslich als diese. Sie krystallisirt daraus in langen, farblosen Nadeln, welche sich in reinem Zustande auch bei längerem Liegen an der Luft nicht färben. In Alkohol und Aether ist die Substanz sehr leicht löslich. Sie schmilzt bei 127°.

Die letzten Mutterlaugen des trioxybuttersauren Kalks gaben mit einer Lösung von Bleiacetat einen flockigen Niederschlag, welcher in heissem Wasser und auch in verdünnter Essigsäure unlöslich war. Dieses Verhalten zeigt im Gegensatze zur Trioxyisobuttersäure die Erythroglucinsäure. Leider sind die Eigenschaften der letzteren so wenig charakteristisch, dass unser geringes Material keine sichere Identificirung derselben mit dem synthetischen Producte gestattete. Jedenfalls ist die Menge dieser Säure aus Glycerose verschwindend klein gegen die Quantität der Trioxyisobuttersäure. Von dem krystallisirten Kalksalze $(C_4H_7O_3)_2Ca, 4H_2O$ der letzteren wurden, wie oben erwähnt, 100 g gewonnen. Dieselben entsprechen 47 g Dioxyaceton. Da man annehmen darf, dass der Glycerinaldehyd ebenso leicht wie sein Isomeres durch Blausäure-Addition und spätere Verseifung in die zugehörige Oxysäure verwandelt werden kann, so glauben wir aus obigem Versuchsresultat folgern zu dürfen, dass die von uns angewandte Glycerose zum allergrössten Theile aus Dioxyaceton bestand.

Ob das Dioxyaceton mit Bierhefe gährt, konnten wir nicht mit Sicherheit entscheiden, da die völlige Reinigung desselben bisher noch ein ungelöstes Problem ist. Beachtenswerth ist jedenfalls folgende Beobachtung: Die frisch aus Bleiglycerat bereitete Glycerose entwickelt, mit Bierhefe versetzt, nach kurzer Zeit nicht unbeträchtliche Mengen von Kohlensäure. Bleibt sie dagegen längere Zeit, zwei Monate, mit Luft in Berührung, so nimmt die fast neutrale Lösung ziemlich stark sauere Reaction an und, trotzdem das Reductionsvermögen und die Fähigkeit, mit Phenylhydrazin Glycerosazon zu liefern, nur wenig verändert sind, bleibt jetzt die Gährungsprobe völlig resultatlos.

Es wäre wohl möglich, dass hierbei der ursprünglich in der Glycerose enthaltene Glycerinaldehyd durch Oxydation verändert und damit die Wirkung der Bierhefe aufgehoben wird.

Schliesslich sagen wir Hrn. Dr. Ach für seine Hülfe bei diesen Versuchen besten Dank.

23. F. Mahla: Ueber eine neue Kalium-Eisen-Cyan-Verbindung.

(Eingegangen am 16. Januar.)

Wenn durch fractionirte Fällungen vermittelst Eisenchlorid das in einem kalt bereiteten wässrigen Auszug von gebrauchter Gasreinigungs-Masse erzeugte Berlinerblau abgeschieden resp. nach jeder Fällung durch Filtriren getrennt wird, so gelingt es endlich durch einen weiteren Zusatz von Eisenchlorid einen Niederschlag zu erhalten, der eine tiefdunkelviolette Farbe besitzt und sich in vielen seiner Eigenschaften von Berlinerblau unterscheidet. Eine grosse Aehnlichkeit mit demselben zeigt er jedoch in seinem Verhalten gegen Alkalien, welche ihn unter Abscheidung von Eisenhydroxyd leicht zersetzen. Auch kaustisches Ammoniak hat dieselbe Wirkung. Die auf solche Weise entstehenden Lösungen besitzen eine gelbe Farbe und geben, wenn neutral oder mit einer Säure neutralisirt, mit Eisenchlorid wieder den prachtvoll violetten Niederschlag, welcher sich flockig oder, falls die Lösungen nicht allzu verdünnt waren, in Form einer gelatinösen Masse ausscheidet, so dass es oft gelingt, das Präcipitations-Gefäss umzudrehen, ohne dass ein Tropfen herausläuft.

Die Lösungen, welche durch Zersetzung des violetten Körpers mit kaustischen Alkalien oder Ammoniak erhalten werden, lassen sich nicht unverändert verdampfen. Sobald sie zum Kochen erhitzt werden, scheidet sich ein braunrother Körper aus, der jedoch nicht reines Eisenhydroxyd, sondern eine Cyan-Eisen-Verbindung ist. Trennt man dieses Sediment durch Filtriren und lässt nun über Schwefelsäure oder bei ganz gelinder Wärme im Trockenschrank verdunsten, so bleibt die Lösung klar und es gelingt alsdann Salze herzustellen, welche sich durch eine ungemein grosse Löslichkeit in Wasser charakterisiren.

Um das Kaliumsalz zu erhalten, ist es nöthig, den völlig ausgewaschenen violetten Niederschlag mit chlorfreier Kalilauge zu behandeln, weil es sonst unmöglich sein würde, das sich bildende Chlorkalium abzuscheiden. Es empfiehlt sich, einen Ueberschuss des violetten Körpers anzuwenden, um eine neutrale Lösung zu erhalten.

Das Kaliumsalz krystallisirt nur undeutlich in tafelförmigen Blättchen, die dem gewöhnlichen Blutlaugensalz ähnlich sehen. Seine Farbe ist hellgelb mit einem Stich in's Orange. Es ist sehr wenig löslich in concentrirtem, mehr jedoch in verdünntem Alkohol und fast ganz unlöslich in Aether. Wenn eine concentrirte wässrige Lösung des Kaliumsalzes mit starkem Alkohol versetzt wird, so scheidet sich dieselbe nach wenigen Minuten in zwei Theile, eine dicke ölartig aussehende wässrige Lösung, welche zu Boden sinkt, und eine verdünnte, alkoholische Lösung, welche sich darüber ansammelt.

Das trockene Kaliumsalz enthält Krystallwasser, welches grösstentheils bei einer Temperatur von 100 bis 120° C. ausgetrieben werden kann. Aber es gelingt nicht, selbst durch mehrstündiges Erhitzen bis zu 125°, alles Wasser zu verjagen. Bei höherer Temperatur schmilzt es und beginnt sich zu zersetzen. Mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, entwickelt es Blausäure und wird durch concentrirte Schwefelsäure beim Erhitzen unter Entbindung von Kohlenoxyd und Bildung von schwefelsaurem Ammoniak zersetzt. Seine wässrige Lösung bringt mit Eisenchlorid einen violetten, mit Kupfersalzen einen papageigrünen Niederschlag hervor, wodurch es sich von Ferrocyankalium unterscheidet. Im Uebrigen sind seine Reactionen die folgenden: es giebt mit Silbersalzen, Zinnchlorür, Bleiacetat und Quecksilber-Sublimat weisse Fällungen und bringt mit essigsaurem Uranoxyd einen rothbraunen, mit Kobaltsalzen einen fleischrothen Niederschlag hervor. Kalk-, Magnesia- und Baryt-Salze werden nicht dadurch gefällt.

Da sich das Silbersalz selbst beim vorsichtigsten Trocknen zu zersetzen scheint, so wurde das Kaliumsalz zur Analyse gewählt, obschon zu erwarten war, dass die Kohlenstoff-Bestimmungen, wenn auf gewöhnliche Weise ausgeführt, des Kaliumgehaltes wegen Schwierigkeiten bereiten würden.

Da das ganze Verhalten des Kaliumsalzes dem des Ferrocyankaliums ähnlich war, so wurden zuerst einige Verbrennungen von Blutlaugensalz ausgeführt, ehe zur Analyse der neuen Verbindung geschritten wurde.

Hier stellte es sich nun alsbald als unmöglich heraus, das Ferrocyankalium durch Verbrennung im Sauerstoffstrom zu analysiren. Trotz sorgfältigster Regelung der Temperatur beim Erhitzen der im Platinschiffchen enthaltenen Substanz begann dieselbe nach vorhergehendem Schmelzen mit grosser Schnelligkeit zu verglimmen, während sich beträchtliche Quantitäten von Kalium verflüchtigten, die, im Sauerstoffstrom alsbald verbrennend, sich als Kaliumoxyd an den kühleren Stellen des Verbrennungsrohrs verdichteten.

Die erhaltene Kohlensäurequantität war völlig ungenügend und selbst der im Platinschiffchen gebliebene Rückstand war nicht zu verwerthen, da er nebst Kohlenstoff-Eisen auch noch Platin enthielt. Für weitere Verbrennungen wurde deshalb das Ferrocyankalium mit Thonerde gemischt, welche aus alkalischer Lösung vermittelst Kohlensäure ausgefällt war. Dieselbe ist zur Analyse des Ferrocyankaliums besonders gut geeignet, da sie die gebildete Kohlensäure vollkommen austreibt, während alles Kali als Aluminat durch kochendes Wasser von dem unlöslichen Rückstand getrennt werden kann. In letzterem kann das Eisen leicht von der Thonerde in bekannter Weise getrennt und bestimmt werden.

Zwei Verbrennungen des Ferrocyankaliums im Sauerstoffstrom ausgeführt ergaben im Mittel 19.256 pCt. Kohlenstoff, 42.41 pCt. Kalium und 14.98 pCt. Eisen. Da trocknes Ferrocyankalium 19.53 pCt. Kohlenstoff, 15.18 pCt. Eisen und 42.52 pCt. Kalium verlangt, so war die Brauchbarkeit dieses Verfahrens bewiesen.

Bei diesen Versuchen erwies es sich als unmöglich, das Krystallwasser des Ferrocyankaliums durch lange andauerndes und wiederholtes Trocknen bei 120° vollkommen zu verjagen. Geringe Antheile desselben blieben stets zurück, welche auch nicht durch Anwendung höherer Temperaturgrade weggetrieben werden konnten, ohne eine partielle Zersetzung des Salzes zu verursachen. Die bei den Verbrennungen erhaltene Wassermenge wurde deshalb stets vom Gewichte der angewandten Substanz abgezogen und die gefundene Kohlensäure auf diesen Rest berechnet. — Da das durch Zersetzung des violetten Körpers erhaltene Kaliumsalz mit ganz gleicher Zähigkeit gewisse Antheile seines Krystallwassers beim Trocknen zurückhält, so wurden auch die bei dessen Verbrennung erhaltenen Resultate auf dieselbe Weise berechnet. Es ergaben sich dabei die folgenden Daten:

I. 0.7809 g bei 110 — 120° C. getrocknet ergaben 0.0272 g Wasser und 0.5561 g Kohlensäure. Dies entspricht (0.7809 — 0.0272 = 0.7537) auf 0.7537 g Trockensubstanz berechnet 20.12 pCt. Kohlenstoff.

II. 0.8992 g bei 120° getrocknet ergaben 0.0582 g Wasser und 0.6259 g Kohlensäure. Dies auf 0.8410 berechnet (0.8992—0.0582) entspricht 20.297 pCt. Kohlenstoff.

III. 0.9402 g bei 105° C. getrocknet ergaben 0.0788 g Wasser und 0.6819 g Kohlensäure. Dies auf 0.8614 (0.9402 — 0.0788) berechnet = 20.680 pCt. Kohlenstoff.

Der im Platinschiffchen zurückgebliebene Rückstand ergab 0.6151 g Chlorkalium und 0.2276 g Fe_2O_3, was auf 0.8614 berechnet, 37.460 pCt. Kalium und 18.49 pCt. Eisen entspricht.

IV. 1.1754 g bei 120° getrocknete Substanz mit Natron-Kalk verbrannt ergaben 3.9486 g Platinsalmiak, was 22.368 pCt. Stickstoff entspricht.

Da bei dieser Stickstoff-Bestimmung das durch Trocknen nicht wegzutreibende Wasser unberücksichtigt gelassen war, so wurde eine weitere Verbrennung mit Natron-Kalk mit folgendem Resultate gemacht:

V. 1.0061 g bei 120° getrocknete Substanz, welche noch 0.0103 g Wasser enthielt, wie durch einen Verbrennungs-Versuch einer anderen Portion ermittelt wurde, ergab 3.6300 g Platinsalmiak, was auf 0.9958 g (1.0061 — 0.0103) Trocken-Substanz berechnet 23.078 pCt. Stickstoff entspricht.

Diese Resultate scheinen zu zeigen, dass die neue Verbindung aus 5 Cy, 1 Fe und 3 K besteht. Die erhaltenen Zahlen stimmen ziemlich gut mit diesen Proportionen, wenn man bedenkt, dass die Kohlenstoffbestimmungen durchgehends etwas zu hoch ausfallen mussten,

weil trotz der Beimischung von Thonerde die Verbrennungen im überschüssigen Sauerstoff mit allzu grosser Lebhaftigkeit vor sich gingen, wodurch höchst wahrscheinlich Antheile von Stickstoff-Verbindungen vom vorgelegten Bleisuperoxyd nicht absorbirt und bis zum Kali-Apparat weitergeführt wurden.

100 Theile der neuen Verbindung enthalten:

	Berechnet	Gefunden
5 Cy	130 = 42.90 < 19.80 C, 23.10 N	43.444 < 20.366 C, 23.078 N
1 Fe	56 = 18.48	18.497 pCt.
3 K	117 = 38.61	37.460 »
	303 = 99.99	99.401 pCt.

Um über die Zusammensetzung dieser Verbindung zur völligen Gewissheit zu gelangen, würde es sich empfehlen, das Silbersalz zu untersuchen. Obschon es nun zwar bisher nicht gelingen wollte, die Silber-Verbindung in trockenem Zustand unzersetzt herzustellen, so sollen doch weitere Versuche in dieser Richtung angestellt werden. Würde sich, wie zu erwarten ist, die obige Zusammensetzung des Kaliumsalzes als richtig erweisen, so könnte dafür die Formel:

$$K_2 : C_3N_3 . Fe . C_3N_3 . K$$

angesprochen werden, nach welcher das zweiwerthige Eisen einerseits mit einem Tricyan, andrerseits mit einem Dicyan verbunden ist.

Chicago, den 15. Nov. 1888.

---

24. L. Rügheimer: Ueber Dibenzamidodioxytetrol.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium in Kiel.]

(Eingegangen am 16. Januar.)

Vor Kurzem [1]) berichtete ich über einen Körper, welchen ich bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Hippursäureester erhielt und den ich als im Sinne der Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_5CONHC = COH \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\quad | \\ \qquad\qquad HOC = CNHCOC_6H_5 \end{array}$$

constituirt, d. h. als Dibenzamidodioxytetrol auffasste. Das Nach-

[1]) Diese Berichte XXI, 3325.

folgende möge zur Ergänzung des bereits über diesen Körper Mitgetheilten dienen.

Vor Allem suchte ich nachzuweisen, dass die beiden nicht zu den Benzoylradicalen gehörigen Sauerstoffatome in Form von Hydroxylen und nicht von Carbonylgruppen vorhanden sind, wofür bis jetzt nur die Thatsache sprach, dass der Körper sich wie eine Säure verhält und befähigt ist, aus kohlensauren Salzen die Kohlensäure auszutreiben. Ich behandelte ihn mit Hydroxylamin, wobei ich zunächst in ganz ähnlicher Weise verfuhr, wie es v. Baeyer[1]) s. Z. gelungen ist, das Trioxim des Phloroglucins zu erhalten.

Dibenzamidodioxytetrol wurde mit etwas Wasser übergossen und eine wässrige Lösung von Hydroxylamin (hergestellt aus den theoretisch berechneten Mengen salzsauren Hydroxylamins und Natriumcarbonats) hinzu gegeben. Der Körper ging nach und nach bis auf eine minimale Menge in Lösung. Ich filtrirte von dem Rückstand ab und liess 6 Tage bei Wintertemperatur im ungeheizten Zimmer stehen.

Als nach dieser Zeit eine Reaction nicht eingetreten war, wurde erwärmt und schliesslich einige Zeit zum Kochen erhitzt. Aber unter keinen Umständen konnte eine Umsetzung bewirkt werden; die Lösung liess auf Zusatz von Salzsäure das Dibenzamidodioxytetrol unverändert fallen. Daraus geht hervor, dass der fragliche Sauerstoff in Form von Hydroxylgruppen vorhanden und der Körper

$$\begin{array}{l} C_6H_5CONHCH-CO \\ \qquad\qquad\;\; | \qquad\;\; | \\ \qquad\qquad\;\; CO-CHNHCOC_6H_5 \end{array}$$

als Pseudoform zu betrachten ist (vgl. diese Berichte XXI, S. 3328).

Kocht man Dibenzamidodioxytetrol mit Wasser und kohlensaurem Blei, so entsteht das Bleisalz. Dasselbe scheidet sich aus der filtrirten Lösung während des Eindampfens auf dem Wasserbade krystallinisch aus. Es ist in Wasser schwer löslich.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{12}N_2O_4Pb$
Pb	39.91	39.21 pCt.

Im Bleisalz erscheinen daher die Wasserstoffatome beider Hydroxylgruppen durch Blei ersetzt.

Behandelt man in gleicher Weise das Dibenzamidodioxytetrol mit kohlensaurem Calcium, so bildet sich das saure Kalksalz. Dasselbe krystallisirt während des Eindampfens seiner Lösung auf dem Wasserbade aus. Es erscheint unter dem Mikroskop als aus kleinen Säulen bestehend, welche zum Theil zu Tafeln verbreitert sind. Es ist in Wasser gleichfalls schwer löslich.

	Gefunden	Ber. für $(C_{18}H_{13}N_2O_4)_2Ca$
Ca	5.93	5.85 pCt.

[1]) Diese Berichte XIX, 159.

Versetzt man die Lösung des Kalksalzes nach und nach mit einer solchen von salzsaurem Hydroxylamin, so entsteht bei jedem erneuten Zusatz eine Trübung, die beim Umschütteln wieder verschwindet. Die Lösung bleibt bei gewöhnlicher Temperatur klar. Erhitzt man sie jedoch, so beginnt alsbald die Ausscheidung eines Körpers in Form langer farblosen Nadeln. Dieser ist nichts anderes als unverändertes Dibenzamidodioxytetrol.

Die Reaction ist offenbar in der Weise zu erklären, dass nach dem Zusatz von salzsaurem Hydroxylamin zu dem sauren Kalksalz die Lösung saures Hydroxylaminsalz enthält, welches beim Erwärmen sich zersetzt unter Bildung einerseits des neutralen Salzes und anderseits von Dibenzamidodioxytetrol.

Versetzt man die höchst concentrirte Lösung von Dibenzamidodioxytetrol in überschüssigem Ammoniak mit Chlorcalcium, so entsteht das normale Calciumsalz als ein in Wasser ausserordentlich leicht löslicher Niederschlag.

Uebergiesst man Dibenzamidodioxytetrol mit der zehnfachen Menge Methylalkohol und leitet unter Kühlung bis zur Sättigung trocknes Salzsäuregas ein, so geht der Körper in Lösung. Bleibt diese sodann bei Zimmertemperatur stehen, so beginnt bald die Abscheidung kleiner Nädelchen, welche sich nach und nach vermehren, bis schliesslich die ganze Masse zu einem Krystallbrei erstarrt ist. Werden die Krystalle nach 24 stündigem Stehen abfiltrirt, abgesaugt, mit etwas Methylalkohol abgewaschen und nach dem Trocknen über Schwefelsäure und Kalk aus Methylalkohol umkrystallisirt, so erhält man den Körper in Form glänzender Blättchen oder Täfelchen. Die Analyse desselben ergab folgende Resultate:

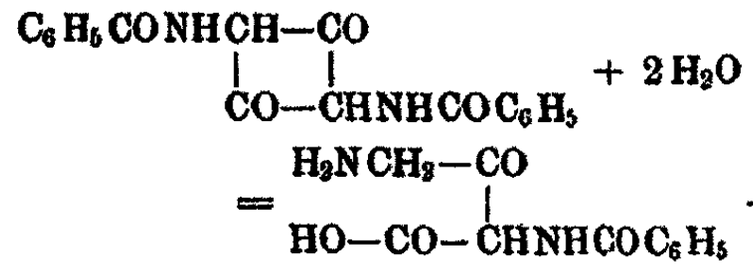
	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{10}N_2O_3$
C	60.84	60.56 pCt.
H	5.16	4.59 »
N	12.75	12.84 »

Vergleicht man die Formel $C_{11}H_{10}N_2O_3$ des Körpers mit der des Dibenzamidodioxytetrols, $C_{18}H_{14}N_2O_4$, so erscheint jener durch Ersatz von Benzoyl durch Wasserstoff aus diesem entstanden.

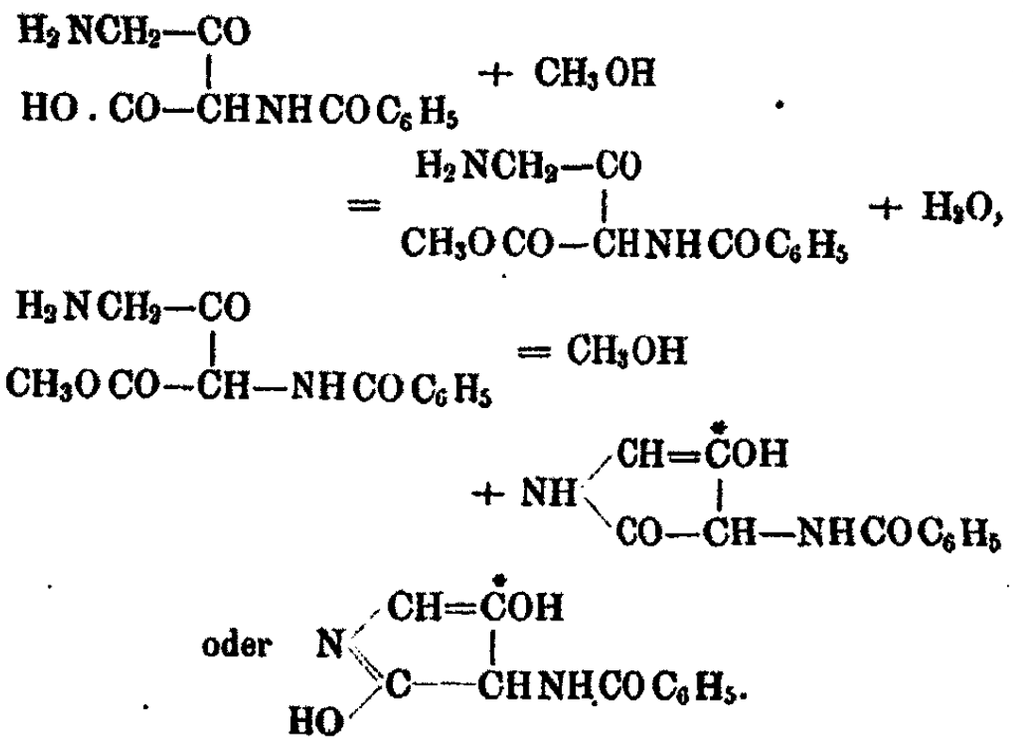
$$C_{18}H_{14}N_2O_4 + H_2O = C_{11}H_{10}N_2O_3 + C_6H_5COOH.$$

Indessen weist sein Verhalten darauf hin, dass der Process seiner Bildung kein so einfacher ist, wie ihn die vorstehende Gleichung ausdrückt. Der Körper schmilzt bei 200°, also über 60° höher als das Dibenzamidodioxytetrol, auch erscheint er gegen Säuren beständiger als dieses. Er geht beim Erhitzen kleiner Mengen mit verdünnter Salzsäure, wenn auch langsam, in Lösung und krystallisirt nach dem Erkalten in Form tafelförmiger Krystalle, welche sich meist zu länglichen, gezackten Blättern aneinanderlagern, unverändert wieder aus.

Es erscheint mir daher wahrscheinlich, dass in erster Linie unter dem Einfluss der Salzsäure in methylalkoholischer Lösung sich aus dem Dibenzamidodioxytetrol ein Abkömmling der Acetessigsäure gebildet und andererseits Abspaltung einer Benzoylgruppe stattgefunden hat:



Diese Reaction bildet offenbar auch eine Phase des Processes der Bildung von Diamidoaceton bei der Einwirkung kochender wässriger Salzsäure auf Dibenzamidodioxytetrol. Während aber in diesem Falle die entstandene Amidobenzamidoacetessigsäure entsprechend dem Verhalten der Acetessigsäure in Kohlensäure und einen Acetonabkömmling gespalten wird, so wird in jenem unter der Wirkung der Salzsäure und des Methylalkohols der Methylester der Amidobenzamidoacetessigsäure gebildet, der seinerseits unter Methylalkoholabspaltung in das Lactam oder Lactim dieser Säure übergeht.



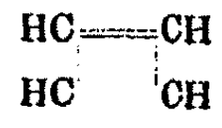
Dem Körper würde danach wie dem Pyrrol ein aus 4 Kohlenstoffatomen und einem Stickstoffatom bestehender Ring eigen sein. Dass der Sauerstoff, welcher an das mit einem * bezeichnete Kohlenstoffatom gebunden ist, in Form von Hydroxyl vorhanden, möchte ich deshalb annehmen, weil sich der Körper sehr leicht bereits bei gewöhnlicher Temperatur in Alkalien und selbst in kohlensauren Alkalien löst. Dabei muss es dahin gestellt bleiben, welchem der be-

nachbarten Kohlenstoffatome das zur Hydroxylbildung nöthige Kohlenstoffatom entnommen wird.

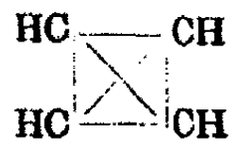
Die Lösung des Körpers in Natronlauge kann einige Zeit zum Kochen erhitzt werden, ohne dass Zersetzung eintritt; sie lässt ihn auf Zusatz von Salzsäure wieder unverändert fallen. Wie bereits angegeben, schmilzt er bei 200°, und zwar unter theilweiser Zersetzung zu einer rothbraun gefärbten Flüssigkeit. In kaltem Methylalkohol ist er mässig, in heissem leichter löslich.

Trägt man die salzsäurehaltige, methylalkoholische Mutterlauge des vorstehend beschriebenen Körpers, wie man sie bei dessen Darstellung erhält, in Wasser ein, so scheidet sich ein Oel aus, welches einen, wohl von beigemengtem Benzoësäuremethylester herrührenden esterartigen Geruch besitzt, und nach und nach erstarrt. Filtrirt man ab und krystallisirt aus Methylalkohol um, so verliert sich der esterartige Geruch vollständig und man erhält gelblich gefärbte Nadeln. Trotzdem dieser Körper auch bei nochmaligem Umkrystallisiren sich wieder in derselben Form abschied, so muss ich doch annehmen, dass er mit dem oben beschriebenen, in Blättchen oder Täfelchen krystallisirenden Körper identisch und die verschiedene Krystallisation durch eine Beimengung bedingt ist, denn die Nadeln schmolzen nur wenige Grade niedriger als die Blättchen und lieferten bei der Analyse einige Zehntelprocent Kohlenstoff und Wasserstoff mehr als die letzteren.

Ich habe im Vorhergehenden und auch in der oben citirten Abhandlung das Tetrol als nach der Formel



constituirt angenommen. Selbstverständlich könnte ihm auch die Formel



zukommen.

Auf diese Frage näher einzugehen, wird erst dann an der Zeit sein, wenn es gelingt, andere einfachere Abkömmlinge des Tetrols darzustellen. Wie ich bereits in meiner vorhergehenden Abhandlung erwähnte, habe ich dahin zielende Versuche in Angriff genommen.

Kiel, im Januar 1889.

25. G. Ciamician und P. Silber: Weitere Beobachtungen über Apiol.

[III. Mittheilung.]

(Eingegangen am 16. Januar.)

In unserer letzten Mittheilung[1]) über diesen Gegenstand haben wir gezeigt, dass sich die Apiolsäure und das Apion durch die folgenden näheren Formeln darstellen lassen:

$$C_7H_4O_2\begin{cases}OCH_3\\OCH_3\end{cases} \text{ und } C_7H_3O_2\begin{cases}OCH_3\\OCH_2\\CCOH\end{cases}$$

Apion Apiolsäure

und haben die Vermuthung ausgesprochen, dass dem Apion möglicher Weise die folgende Zusammensetzung zukomme:

$$C_6H_2\begin{cases}O\\O\\OCH_3\\OOH_3\end{cases}>CH_3$$

Wir wollen nun im Folgenden einige Beobachtungen mittheilen, welche diese Vermuthung zu bestätigen scheinen.

Wir haben in Fortsetzung unserer Arbeiten zunächst versucht, aus der Apiolsäure das von uns darin vermuthete vieratomige Phenol zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurde dieselbe mit alkoholischem Kali im zugeschmolzenen Rohre erhitzt, und zwar wurden 2 g Säure mit 6 g Kalihydrat und 10 g absolutem Alkohol durch ca. 4—6 Stunden auf 180° erhitzt. Der Röhreninhalt verwandelt sich dabei in eine braune, von langen Nadeln durchsetzte Flüssigkeit, die auf dem Wasserbade eingedampft wurde. Der mit Wasser aufgenommene Rückstand liefert beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure und darauffolgenden Ausäthern einen braunen Syrup, der ausserordentlich schwierig zum Krystallisiren zu bringen ist. Derselbe wurde nun aus dem Metallbade vorsichtig destillirt und lieferte ein leicht gefärbtes, phenolartig riechendes Destillat, welches alsbald zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Gegen Schluss der Destillation tritt immer etwas Zersetzung ein. Durch mehrmaliges Wiederholen dieser Operation lässt sich der neue Körper leicht im analysenreinen Zustande erhalten. Derselbe siedet constant bei 298° und schmilzt bei 105—106°.

Die Analyse lieferte Zahlen, welche zur Formel:

$$»C_8H_{10}O_4«$$

führen.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 2129.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_8H_{10}O_4$
C	56.74	56.57	56.47 pCt.
H	6.20	5.98	5.88 »

Der neue Körper löst sich in Aether, Alkohol, Benzol und heissem Wasser und hat durchaus phenolartige Eigenschaften. Er löst sich unter schliesslicher braunrother Färbung in Kalilauge; die Farbe der Lösung ist anfangs schmutzig violett und geht unter Sauerstoffaufnahme allmählich nach braunroth über. Ist die Kalilösung concentrirt, so scheidet sich die Kaliumverbindung in Form feiner, dunkelbrauner, bronceartiger Nädelchen ab. Aehnliche Farbenerscheinungen, von violett nach braunroth umschlagend, erhält man bei Anwendung der Lösungen der kohlensauren Alkalien. Mit Eisenchlorid giebt der neue phenolartige Körper in wässeriger Lösung eine anfangs violett-schwarze Färbung, die später ebenfalls nach braunschwarz umschlägt.

Was die Constitution des Körpers $C_8H_{10}O_4$ anbetrifft, so vermuthen wir, dass derselbe ein Dimethyläther eines vieratomigen Phenols sein könnte:

$$C_6H_2\begin{cases}OH\\OH\\OCH_3\\OCH_3\end{cases}$$

In der That ergab die Methoxylbestimmung nach der ausgezeichneten Zeisel'schen Methode, dass derselbe zwei Methoxyle enthält.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{10}O_4$
$2(OCH_3)$	36.15	36.47 pCt.

Die Methoxyle der Apiolsäure sind somit in dem daraus erhaltenen Phenoläther noch vollständig vorhanden. Derselbe giebt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natrium im Oelbad ein bei 143° schmelzendes, in Alkohol lösliches Acetylproduct, mit dessen Studium wir eben beschäftigt sind. Wir werden selbstredend nicht ermangeln, durch Behandlung des eben beschriebenen Phenoläthers mit Jodmethyl und Kalihydrat die vollständig methylirte Verbindung darzustellen, sowie durch Einwirkung von Methylenjodid und Kali zum Apion zu gelangen suchen.

Wir wollen noch erwähnen, dass das Isapiol beim Erhitzen mit alkoholischem Kali im Rohr schliesslich eine theerartige, phenolartig riechende Masse liefert, aus der es uns gelungen ist, ebenfalls den bei 105—106° schmelzenden Phenoläther zu erhalten. Wir behalten uns vor, nachzusehen, ob sich vielleicht dieser Weg zur Darstellung der neuen Verbindung vortheilhaft verwerthen lässt.

Zum Schlusse möchten wir noch bemerken, dass man den bei der Oxydation des Isapiols mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung entstehenden Apiolaldehyd am besten durch directe Behandlung des

Aetherauszuges der alkalischen Flüssigkeit mit Natriumbisulfit gewinnen kann. Wir haben aus dem Apiolaldehyd nach der Perkin'schen Reaction die Apionacryl- oder Apiacrylsäure erhalten, die bei ca. 196° schmelzende Nadeln bildet. Dieselbe wird sich vielleicht auch durch vorsichtige Oxydation des Apiols oder des Isapiols darstellen lassen.

---

26. W. Hinrichsen: Ueber *m*-Xylobenzylamin. II.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut in Kiel.]

(Eingegangen am 16. Januar.)

In einer ersten Mittheilung[1]) über das Xylobenzylamin wurden die Base selbst, ihre Salze und einige Derivate derselben beschrieben und werde ich jetzt über einige weitere Derivate derselben berichten.

m-Xylobenzaldehyd (Dimethylbenzaldehyd).

Da ich den Aldehyd, dessen Darstellung und Eigenschaften ich schon beschrieben habe, nicht analysenrein erhalten hatte, so wurde eine neue Portion des Alkohols nach der angegebenen Weise oxydirt, nur wurde diesmal in der Kälte gearbeitet. Der in recht guter Ausbeute entstandene Aldehyd (aus 8 g Alkohol etwa 7 g) wurde dann schnell mit Wasserdampf übergetrieben, aus dem Destillat mit Aether ausgezogen und die ätherische Lösung wie früher mit Natriumbisulfitlösung geschüttelt. Es wurde dann versucht, die entstehende Bisulfitverbindung durch Umkrystallisiren analysenrein zu erhalten. Dabei zeigte sich aber, dass sich dieselbe sowohl mit warmem Wasser als auch mit heissem Alkohol oder Aether zersetzt. Deshalb wurde der Rest der Bisulfitverbindung mit kohlensaurem Kali zerlegt, mit Aether der Aldehyd ausgeschüttelt und die ätherische Lösung mit geschmolzenem, kohlensaurem Kali zerlegt. Schliesslich wurde dann der Aether im Wasserstoffstrom abdestillirt und der Aldehyd fractionirt. Er sott dabei bei 215—216°; also 8° niedriger, wie früher angegeben wurde. Die Analyse zeigte, dass der Aldehyd rein erhalten war.

Ber. für $C_6H_3(CH_3)_2CHO$		Gefunden
C	80.60	80.42 pCt.
H	7.46	7.61 »

---

[1]) Diese Berichte XXI, 3085.

Der Aldehyd erstarrt bei längerem Stehen in auf —40° abgekühltem Alkohol zu einer Krystallmasse, die bei —9° bis —8° schmilzt.

Um die Constitution des Aldehyds zu beweisen, wurde er mit verdünnter Salpetersäure längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt; bis die Oeltropfen des Aldehyds verschwunden waren. Die entstehende Säure besitzt den Schmelzpunkt und die sonstigen Eigenschaften der Xylylsäure. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_6H_3(CH_3)_2CO_2H$		Gefunden
C	72.00	71.88 pCt.
H	6.67	6.93 »

Benzoylxylobenzylamin.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 2 g Xylobenzylamin mit 2 g Benzoylchlorid versetzt. Es entsteht sofort eine heftige Reaction unter Bildung einer weissen Krystallmasse. Dieselbe wurde noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, um das überschüssige Benzoylchlorid zu zersetzen, dann neutralisirt und zwei Mal mit heissem Wasser ausgezogen. Die zurückbleibende Benzoylverbindung wurde aus Alkohol umkrystallisirt und in verfilzten Nadeln erhalten, die, unter dem Mikroskop betrachtet, rechtwinklig enden. Schmelzpunkt 98°. Sie ist in Wasser sehr schwer, in Alkohol, Benzol u. s. w. sehr leicht löslich. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Ber. für $C_9H_{11}NH.COC_6H_5$		Gefunden
C	80.34	80.36 pCt.
H	7.11	7.58 »

m-Xylobenzylharnstoff, $C_9H_{11}NH.CONH_2$.

Bringt man eine concentrirte wässrige Lösung von salzsaurem Xylobenzylamin zusammen mit der äquivalenten Menge Kaliumcyanat, so entsteht schon in der Kälte ein flockiger Niederschlag. Die Reaction wird durch Erwärmen auf dem Wasserbade beendet. Der gebildete Harnstoff ist in Wasser ziemlich schwer löslich und fällt daraus als flockiger Niederschlag. Leichter ist er löslich in Alkohol, aus dem er in feinen Nädelchen erhalten wurde. Schmelzpunkt 184½°.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	67.41	67.25 pCt.
H	7.87	8.37 »
N	15.73	16.23 »

Dixylobenzylthioharnstoff, $CS(NHC_9H_{11})_2$.

10 g Xylobenzylamin wurden in Alkohol gelöst und 4.5 g Schwefelkohlenstoff hinzugesetzt. Es erstarrt dann das Gemisch zu einer Krystallmasse, die aus xylobenzyldithiocarbaminsaurem Xylobenzylamin besteht. Diese wurde auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis sich kein Schwefelwasserstoff mehr entwickelte (etwa 10 Stunden). Der gebildete Thioharnstoff scheidet sich dann beim Erkalten in schönen Kryställchen ab. Er bildet, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, schöne, glänzende Nadeln. Schmelzpunkt 176—177°.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	73.08	73.02 pCt.
H	7.70	8.13 »
S	9.37	10.01 »

Xylobenzylsenföl, $CS:NC_9H_{11}$.

1 Theil Dixylobenzyharnstoff wurde mit der dreifachen Menge syrupöser Phosphorsäure auf dem Drahtnetz am Rückflusskühler so lange erhitzt, bis das Schäumen aufhörte. Das entstandene Senföl wurde mit Wasserdampf übergetrieben, mit Aether ausgezogen und der Aether abdestillirt. Die Ausbeute war leider so schlecht, dass auf eine Analyse verzichtet werden musste.

Essigsäurexylobenzylester.

Um diesen Körper zu erhalten, wurden 2 g des Xylobenzylalkohols mit 4 g Acetylchlorid versetzt. Es entstand eine sehr heftige Reaction, so dass das Acetylchlorid zu kochen anfing. Es wird sorgfältig mit kohlensaurem Natron neutralisirt und der entstandene Ester mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird mit kohlensaurem Kali scharf getrocknet und nach dem Abdestilliren des Aethers der Ester fractionirt. Er siedet dann unter geringer Zersetzung von 230—234° (von 2 g etwa $1^1/_2$ g). Er bildet eine wasserhelle, aromatisch riechende Flüssigkeit. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_9H_{11}.O.C_2H_3O$		Gefunden I.	Gefunden II.
C	74.16	73.41	73.45 pCt.
H	7.87	8.08	8.11 »

Benzoësäurexylobenzylester.

Dieser Ester wird in ähnlicher Weise erhalten, indem man 2 g Xylobenzylalkohol mit 4 g Benzoylchlorid auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis keine Salzsäuredämpfe mehr entweichen. Dann wird die Flüssigkeit bei mässiger Wärme so lange mit kohlensaurem Natron geschüttelt, bis jeder Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist.

Der Ester wird mit Aether aufgenommen und mit frisch geschmolzenem, kohlensaurem Kali zerlegt. Beim Destilliren siedet der Aether bei 332—333°. Der Ester bildet ein gelbes Oel. Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_9H_{11}.O.C_6H_5CO$	Gefunden
C	80.00	79.4 pCt.
H	6.67	6.57 »

---

27. C. Liebermann: Ueber die γ- und δ-Isatropasäure.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Gelegentlich meiner Untersuchung über ein Nebenproduct des Cocaïns[1]) habe ich zwei neue Säuren von der Zusammensetzung der Zimmtsäure, $C_9H_8O_2$, kennen gelehrt, welche ich ihrer besonderen Aehnlichkeit mit Fittig's[2]) α- und β-Isatropasäure wegen vorläufig als γ- und δ-Isatropasäure bezeichnet hatte.

Die weitere Untersuchung dieser Säuren hat nun zu recht interessanten Resultaten geführt. Zunächst hat sich gezeigt, dass die γ-Säure durch ihr Anhydrid hindurch in eine neue Säure derselben Formel $C_9H_8O_2$ übergeführt werden kann, welche ich vorläufig als ε-Isatropasäure bezeichne; und ferner, dass alle drei, γ-, δ- und ε-Säure, der Zimmtsäure ungemein nahe stehen, indem sie bei der trockenen Destillation sich in diese verwandeln. Hiernach erscheint eine Neubenennung dieser Säuren, die ihr Verhältniss zur Zimmtsäure besser wiedergiebt, am Platze; ich muss dieselbe indess solange aufschieben, bis ich meine in Gang befindlichen Untersuchungen namentlich über die Moleculargrössen dieser Verbindungen, die sowohl bei der Dampfdichtebestimmung wie bei der Raoult'schen Methode Schwierigkeiten darbieten, sowie über die eigenthümlichen gegenseitigen Beziehungen dieser Säuren, welche sehr an die in der Croton-, Fumar- und Citracon-Säuregruppe herrschenden erinnern, zum Abschluss gebracht habe.

Umwandlung von γ- und δ-Isatropasäure in Zimmtsäure.

Destillirt man γ-Isatropasäure, so nimmt das Thermometer bald und namentlich dann einen constanten Stand an, wenn man die condensirten Dämpfe einige Zeit in das Siedegefäss hat zurückfliessen lassen. Alsdann destillirt zwischen 300 und 310° ein fast farbloses

---

[1]) Diese Berichte XXI, 2346.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 206, 34.

Oel über, welches im Kühlrohr sofort krystallinisch erstarrt. Bei längerer Destillation färbt sich der Retorteninhalt und die Dämpfe dunkler, indem eine weniger leicht erstarrende gelbe Substanz mit übergeht.

Das Destillat ist zum grossen Theil in siedendem Wasser löslich; alkalische Mittel lösen es schon in der Kälte, Mineralsäuren fällen es aus dieser Lösung krystallinisch. Die hierauf mehrmals aus siedendem Wasser umkrystallisirte Säure zeigte alle Eigenschaften der Zimmtsäure. Der Schmelzpunkt lag bei 133°, der Siedepunkt bei 303—304° (korr.); ihre wässrige Lösung reducirte Permanganatlösung unter Auftreten von Bittermandelölgeruch schon in der Kälte.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_8O_2$
C	73.09	72.97 pCt.
H	5.54	5.40 »

Zur weiteren Identificirung mit Zimmtsäure wurde die Säure noch in ihr Kalksalz verwandelt. Dasselbe wurde in den bekannten schönen Nadeln mit drei Molekülen Krystallwasser erhalten.

	Gefunden	Ber. für $(C_9H_7O_2)_2Ca + 3H_2O$
H_2O	13.41	13.91 pCt.
im entwässerten Salz		
Ca	12.12	11.97 »

Die Angabe von E. Kopp[1]), dass eins der drei Wassermoleküle des zimmtsauren Kalks an der Luft entweicht, kann ich übrigens, wenigstens für die gewöhnliche Zimmertemperatur (17—20°) und eine Zeitdauer von 36 Stunden nicht bestätigen. Auch die Angaben von Kraut[2]) über die Löslichkeit des zimmtsauren Kalks in Wasser weichen ziemlich stark von meinen Befunden ab. Nach Kraut soll 1 Theil zimmtsaurer Kalk (auf wasserfreies Salz berechnet) sich bei 13° in 601, bei 17.5° in 608 Theilen Wasser lösen. Dagegen fand ich die Löslichkeit meines Kalksalzes (auf wasserfrei berechnet) bei 19° gleich 1 Theil in 430 Theilen Wasser, oder für das Salz mit 3 Molekülen Krystallwasser gleich 1 Theil in 370 Theilen Wasser. Dieselben Zahlen fand ich im Mittel mehrerer unter sich gut stimmender Löslichkeitsbestimmungen, welche ich zur Controlle mit aus Bittermandelöl dargestelltem zimmtsauren Kalk ausführte.

Die Umwandlung der γ-Isatropasäure in Zimmtsäure bei der Destillation verläuft ziemlich glatt. Doch wird dabei stets eine gewisse Menge eines in Alkali unlöslichen Productes, wahrscheinlich Distyryl, gebildet.

---

[1]) Compt. rend. 53, 634.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 147, 112.

δ-Isatropasäure liefert bei der Destillation ebenso Zimmtsäure, nur scheint dabei etwas mehr des unlöslichen Products aufzutreten als bei der Destillation der γ-Säure.

Der Uebergang der γ- und δ-Isatropasäure in Zimmtsäure bei der Destillation erklärt nun auch meine früheren (l. c.) Beobachtungen über das eigenthümliche Verhalten ihrer Aether bei der Dampfdichtebestimmung und die für diese Aether gefundenen Dampfdichten. Wenn der γ-Isatropasäuremethyläther auch »fast unverändert überdestillirt«, wovon ich mich von Neuem überzeugt habe, so geht er bei der in der Dampfdichtebestimmung stattfindenden Ueberhitzung doch allmählich in Zimmtsäureäther über. Bei dem δ-Isatropasäuremethyläther, der die der monomolecularen Formel entsprechende Dichte weit schneller (l. c.) erreicht, habe ich jetzt durch den Versuch festgestellt, dass er bei andauerndem Erhitzen geradeauf in Zimmtsäuremethyläther übergeht. Der Schmelzpunkt des so erhaltenen Zimmtsäuremethyläthers wurde bei 34° (angegeben 36°), derjenige der aus ihm dargestellten Säure, welche Kaliumpermanganat in der Kälte unter Auftreten von Bittermandelölgeruch reducirte, bei 133° gefunden.

γ- und δ-Isatropasäureanhydrid und deren Umwandlungen.

(Gemeinsam mit Hrn. W. Drory bearbeitet.)

Diese Anhydride erhält man am besten nach dem für die Darstellung von Campfersäureanhydrid von Maissen[1]) angegebenen Verfahren mittelst Essigsäureanhydrids und entwässerten Natriumacetats.

Als vortheilhafteste Reactionsbedingung erwies sich dreistündiges Erhitzen im siedenden Wasserbade von 3 Theilen Isatropasäure mit 4 Theilen Natriumacetat und 10 Theilen Essigsäureanhydrid.

Nach der Reaction wird die erkaltete Masse mit Wasser und wenig Soda angerieben, um die freien Säuren wegzuschaffen. Man erhält auf diese Weise ohne Weiteres ca. 85 pCt. der theoretischen Ausbeute an Isatropasäureanhydrid.

γ-Isatropasäureanhydrid, $(C_9H_7O)_2O$. Dasselbe wird am besten aus Benzollösung durch Ligroïnzusatz oder, in wenig Chloroform gelöst, durch Alkoholzusatz umkrystallisirt.

Es erscheint in hübschen, weissen Nadeln, welche bei 191° schmelzen.

	Gefunden		Ber. für $C_{18}H_{14}O_3$
C	78.14	77.58	77.70 pCt.
H	5.41	5.11	5.04 »

[1]) Jahresber. 1880, 880. — Für die Zimmtsäureanhydriddarstellung eignet sich dieses Verfahren weniger gut, als das von mir, diese Berichte XXI, 3373, angegebene.

Bei der Destillation giebt das γ-Isatropasäureanhydrid Zimmtsäure und einen Kohlenwasserstoff.

ε-Isatropasäure, $C_9H_8O_2$. Beim Erwärmen mit Alkali wird das Anhydrid leicht gelöst und in eine Säure verwandelt, die durch Salzsäure ausgefällt wird. Sie lässt sich leicht aus stark verdünntem Alkohol umkrystallisiren, wobei sie in hübschen Nädelchen erscheint. Ihr Schmelzpunkt liegt constant bei 228°. Die Analysen zeigen, dass auch ihr die Formel $C_9H_8O_2$ zukommt.

	Gefunden		Ber. für $C_9H_8O_2$
C	72.09	73.08	72.97 pCt.
H	5.52	5.57	5.41 »

Die Säure ähnelt, bis auf den abweichenden Schmelzpunkt, der γ-Isatropasäure sehr. Wie diese ist sie auch in heissem Wasser sehr wenig, in Aether leicht löslich; sie bildet ein in Wasser leicht lösliches Baryumsalz und wird von Permanganatlösung nicht zu Bittermandelöl oxydirt. Bei der Destillation geht sie in Zimmtsäure über. Sie soll vorläufig als ε-Isatropasäure bezeichnet werden.

Dieselbe Säure entsteht auch bei der Zerlegung von γ-Isatropasäureanhydrid mit Salzsäure im Rohr bei 160°. Um ihre Individualität von der γ-Säure noch sicherer zu unterscheiden, wurde durch Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung der ε-Säure ihr Methyläther dargestellt.

Aus verdünntem Methylalkohol krystallisirt derselbe in glänzenden Nadeln, welche bei 126° schmelzen, und auch in kaltem Methylalkohol und Eisessig ziemlich löslich sind.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_7O_2CH_3$
C	74.15	74.07 pCt.
H	6.36	6.17 »

γ-Isatropasäuremethyläther schmilzt dagegen bei 174°, und ist in kaltem Alkohol oder Eisessig sehr schwer löslich.

Auch bei Acylirungen erzeugt das γ-Isatropasäureanhydrid ein Derivat der ε-Säure (siehe die folgende Abhandlung), es musste daher zunächst zweifelhaft bleiben, ob das Anhydrid, aus dem letztere entstanden war, als das der γ- oder der ε-Säure anzusehen sei.

Behufs weiteren Aufschlusses über dieses Verhältniss wurde daher der Versuch angestellt, auch das Anhydrid der ε-Säure zu erhalten. Unter den obigen Verhältnissen ging dabei die ε-Säure sehr leicht in ein Anhydrid über, welches mit dem γ-Säureanhydrid vollständig identisch war. Es schmolz bei 191° und gab mit Alkali erwärmt glatt ε-Säure.

Bei der Analyse ergab das Anhydrid:

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{14}O_3$
C	77.63	77.69 pCt.
H	5.27	5.04 »

Hiernach kann man das γ-Anhydrid auch vielleicht besser als ε-Anhydrid bezeichnen.

δ-Isatropasäureanhydrid, $(C_9H_7O)_2O$. Das nach obiger Vorschrift dargestellte Anhydrid ist in allen nicht wässrigen Lösungsmitteln äusserst löslich. Es hinterbleibt beim Verdunsten der Benzollösung leicht harzig, und reinigt sich daher schwieriger, am besten in der Weise, dass man das trockene Anhydrid in sehr wenig Benzol löst, durch mässigen Ligroïnzusatz braune harzige Verunreinigungen fällt und das Filtrat freiwillig verdunsten lässt. Die rückständigen, noch etwas harzigen Krystalle werden abgepresst und nochmals in gleicher Weise behandelt. Hierauf krystallisirt das Anhydrid in rhombischen Kryställchen, die bei 116° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{14}O_3$
C	77.52	77.70 pCt.
H	5.15	5.04 »

Dieses Anhydrid bildet beim Lösen in Alkali und Ausfällen durch Säure quantitativ wieder δ-Isatropasäure zurück, die an ihrem bei 206° liegenden Schmelzpunkt und ihrem unlöslichen Baryumsalz leicht erkannt wurde.

Auch die Anhydride der α- und β-Isatropasäure sollen demnächst dargestellt und auf ihre Spaltsäuren untersucht werden.

Verhalten von γ- und δ-Isatropasäure gegen concentrirte Schwefelsäure

(gemeinsam mit Herrn Dr. O. Bergami bearbeitet).

Aus Vorstehendem ergiebt sich, dass γ- und δ-Isatropasäure sich bei der Destillation ganz abweichend von der α- und β-Isatropasäure verhalten, welche letzteren dabei nach Fittig Atronol, Atronsäure und andere complicirte Verbindungen liefern. Zum weiteren Vergleich haben wir noch die Wirkung der concentrirten Schwefelsäure auf γ- und δ-Isatropasäure untersucht. Bei derselben werden einfach Monosulfosäuren der Formel $C_9H_7O_2(SO_3H)$ gebildet; während α- und β-Isatropasäure nach Fittig sich ganz anders verhalten, indem sie Isatronsäure und Atronylensulfosäure geben.

γ-Isatropasulfosäure. Wenn γ-Isatropasäure 3 Stunden lang mit dem 8—10fachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure auf 80° erwärmt wird, so bilden sich zwei isomere Sulfosäuren.

Wird das Reactionsproduct mit dem 5fachen Volumen Wasser verdünnt und dann auf dem Wasserbade eingedampft, so krystallisirt die eine (a) nach dem Erkalten bei längerem Stehen in feinen Nädelchen aus, während die andere (b) in Lösung bleibt.

γ-Isatropasulfosaures Baryum (a), $C_9H_6<^{CO_2}_{SO_3}>Ba + 2aq$.

Die beiden isomeren Sulfosäuren lassen sich auch leicht durch ihre Baryumsalze trennen und erkennen. Das Baryumsalz der vorwiegend entstehenden Säure a besitzt nämlich die charakteristische Eigenschaft, in kaltem Wasser sehr leicht, in kochendem aber schwer löslich zu sein, so dass die kalt gesättigte wässrige Lösung beim Sieden das Salz fast vollständig ausscheidet. Diese Eigenschaft wird auch zur Reinigung der Substanz benutzt. Das Salz stellt ein weisses, krystallinisches Pulver dar, das in Alkohol unlöslich ist. Es enthält, bei 120° getrocknet, 2 Moleküle Krystallwasser, die erst beim Erhitzen auf 160° entweichen.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_9H_6BaSO_5 + 2H_2O$
C	26.41	—	27.07 pCt.
H	2.62	—	2.51 »
Ba	34.33	34.29	34.33 »
S	7.67	—	8.12 »
H_2O bei 160°	8.84	—	9.02 »

Nach dem oben über die Isatropasäuren Mitgetheilten konnte diese Isatropasulfosäure auch etwa die ε-Sulfosäure oder auch eine der Sulfozimmtsäuren sein. Letzteres scheint indessen nicht der Fall zu sein, da weder der Krystallwassergehalt noch das Verhalten der wässrigen Lösung des Baryumsalzes mit den Angaben über die bisher bekannten Sulfozimmtsäuren[1]) stimmt. Namentlich reducirt auch unsere Säure a Kaliumpermanganatlösung nicht. Ueber die zu Grunde liegende nicht sulfurirte Säure müssen wir uns indessen noch reservirt ausdrücken, da es uns bisher nicht gelang, die Sulfurylgruppe abzuspalten und dadurch zu der zu Grunde liegenden Säure zurückzugelangen. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure blieb nämlich die Isatropasulfosäure bis 160° unverändert, bei 220° aber ging sie unter beginnender Verkohlung in ein Isomeres, mit normaler Löslichkeit des Baryumsalzes, über, welches mit der Säure b identisch zu sein scheint, die bei der Behandlung der γ-Isatropasäure mit Schwefelsäure neben der Sulfosäure a entsteht.

Das Isomere (b) giebt ein in heissem und kaltem Wasser leicht lösliches Baryumsalz, welches bei 120° gleichfalls 2 Molekül Krystallwasser zurückhält.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_9H_6BaSO_5 + 2H_2O$
Ba	33.92	34.34	34.33 pCt.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 173, 8.

Diese Verbindung reducirt schon in der Kälte, sehr stark beim Erwärmen Kaliumpermanganatlösung und könnte sich daher möglicherweise als eine Sulfozimmtsäure herausstellen.

Ein sehr ähnliches Baryumsalz von derselben Zusammensetzung giebt auch die δ-Isatropasäure:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_6BaSO_5 + 2\,aq$
Ba	34.44	34.33 pCt.

Ueber diese Sulfosäuren, wie über die leicht fassbaren Producte ihrer Kalischmelzen wird demnächst berichtet werden.

Organisches Laboratorium der königl.-technischen Hochschule zu Berlin.

28. C. Liebermann: Ueber einige weitere Cocaïne.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Das γ-Isatropasäureanhydrid hatte ich, ehe ich seine Spaltung in ε-Isatropasäure kannte (siehe vorige Abhandlung), wesentlich in der Absicht dargestellt, um mittelst desselben vom Ecgonin aus das Isatropylcocaïn, welches ich früher als Nebenproduct des Cocaïns aufgefunden hatte, künstlich wieder aufzubauen.

Zwecks dessen wurden 2 Theile Ecgonin, 1 Theil Wasser und 2 Theile γ-Isatropasäureanhydrid 3 Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt. Aus dem Reactionsproduct nahm kaltes Wasser nur geringe Mengen unverändertes Ecgonin auf, zum Zeichen, dass Isatropylecgonin, falls es entstanden war, in Wasser unlöslich sein musste. Um die Anwesenheit von Isatropylecgonin zu erkennen, wurde darauf eine Probe der mit kaltem Wasser erschöpften Reactionsmasse mit verdünnter Salzsäure ausgezogen. Da diese Lösung mit Platin- und Goldchlorid Niederschläge gab — was Ecgonin nicht thut — so war damit die Anwesenheit von Isatropylecgonin festgestellt.

Ohne das Isatropylecgonin zu isoliren, wurde dasselbe nun sogleich in Isatropylcocaïn übergeführt, indem die vom Ecgonin durch Ausziehen mit Wasser befreite und auf verglühtem Porzellan getrocknete Mischung von Isatropasäure und Isatropylecgonin in wenig Methylalkohol gelöst und die Lösung, mit Salzsäuregas gesättigt, über Nacht stehen gelassen wurde. Dabei schied sich etwas Isatropasäureester aus, von dem filtrirt wurde. Aus dem Filtrat wurden dann Methylalkohol und Salzsäure im Luftpumpenexsiccator über Kalk und Schwefelsäure grossentheils entfernt, der Rückstand mit Wasser ver-

dünnt und vollständig ausgeäthert. Der Aether nahm Isatropasäure und deren Methylester auf. Aus der wässerigen Lösung wurde, nachdem aus ihr der Aether mittelst Luftstroms verjagt war, durch Sodalösung eine weisse kreidige Base gefällt. Sie besass alle Eigenschaften des natürlichen Isatropylcocaïns. In Alkohol, Aceton, Aether, Chloroform, Benzol ist sie äusserst leicht, weniger dagegen in Ligroïn löslich. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sie sich durch Wasser milchig aus. Mit Pikrinsäure giebt ihre mit Salzsäure schwach angesäuerte Lösung einen gelben, mit Gold- und Platinchlorid weissgelbliche Niederschläge. Kaliumpermanganat fällt einen schön rothvioletten Niederschlag ohne reducirt zu werden, und ohne dass Bittermandelölgeruch auftritt. Ihr Geschmack ist, im Gegensatz zum Cocaïn stark bitter. Die trockene Base beginnt bei 63° zu sintern ohne einen regelmässigen Schmelzpunkt zu zeigen.

Zur Analyse wurde das Isatropylcocaïn drei Tage lang im Luftpumpenexsiccator getrocknet.

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{23}NO_4$
C	69.16	69.30 pCt.
H	7.03	6.99 »

Aus 6 g Isatropasäureanhydrid und 6 g Ecgonin waren 3 g Isatropylcocaïn erhalten worden.

Bei der Spaltung mit Salzsäure verhielt sich die synthetische Verbindung ganz wie das natürliche Isatropylcocaïn. Auch hier trat die Ausscheidung der Isatropasäure erst nach einigem Kochen und dann momentan ein. Wahrscheinlich ist der eigenthümliche Verlauf dieses Vorganges darauf zurückzuführen, dass in der ersten Phase der Säureeinwirkung die Spaltung zunächst nur bis zur Zerlegung des Methylesters geht, d. h. aus Isatropylcocaïn Isatropylecgonin entsteht, welches in Salzsäure löslich ist, worauf dann erst in einer zweiten Phase Isatropylecgonin zu Ecgonin und sich ausscheidender Isatropasäure zerfällt.

Aus den vorstehenden Eigenschaften liess sich schliessen, dass das künstliche und natürliche Isatropylcocaïn völlig identisch seien. Diesen Schluss bestätigte aber die weitere Untersuchung der bei der Spaltung erhaltenen Isatropasäure nicht. Es zeigte sich vielmehr, dass bei der Spaltung der mittelst γ-Isatropasäureanhydrid erzeugten Verbindung nicht wieder die bei 274° schmelzende γ, sondern die bei 228° schmelzende ε-Isatropasäure entsteht (siehe die vorstehende Abhandlung). Das Anhydrid der γ-Säure wirkt also auch hier als ε-Säureanhydrid. Das vorstehende Cocaïn ist daher als ε-Isatropylcocaïn zu bezeichnen.

Da im Gegensatz zum γ- das δ-Isatropasäureanhydrid wieder δ-Säure regenerirt, so beabsichtige ich demnächst das natürliche δ-Isatropylcocaïn künstlich darzustellen.

Auch Anisylecgonin und -Cocaïn habe ich jetzt mittelst derselben Methode gewonnen.

Anisylecgonin $C_9H_{14}(C_8H_7O_2)NO_3$ aus Ecgonin, Anissäureanhydrid und Wasser. Der grösste Theil der dabei regenerirten Anissäure wird durch Filtritation des mit etwas Wasser verriebenen Reactionsproductes entfernt, sonst wie bei der Darstellung des Benzoylecgonins verfahren.

Anisylecgonin krystallisirt aus Alkohol beim Zusatz von Aether in farblosen Nadeln, die bei 194° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{21}NO_5$
C	64.13	62.95 pCt.
H	6.97	6.97 »

Anisylcocaïn. Bei der Umwandlung in das Cocaïn wird ziemlich viel Anisylecgonin in Ecgonin und Anissäuremethylester (Schmelzpunkt 45°) zurückverwandelt. Das Anisylecgonin bleibt beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung zähflüssig zurück und war nicht fest zu bekommen. In Wasser ist es unlöslich, seine salzsaure Lösung gab mit Goldchlorid das in Wasser und verdünntem Alkohol unlösliche, gelbe, wasserfreie:

Anisylcocaïngoldchlorid $C_9H_{14}(C_8H_7O_2)(CH_3)NO_3, HCl, AuCl_3$

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{25}NO_5AuCl_4$
Au	29.17	29.38 pCt.

Schliesslich mögen hier noch die Messungsresultate Platz finden, welche Hr. Dr. A. Fock von dem in meiner früheren Abhandlung beschriebenen Cinnamylcocaïn erhielt.

Cinnamylcocaïn:

monosymmetrisch, hemimorph.

$$a : b : c = 0.8616 : 1 : 0.8479.$$

$$\beta = 84^0\ 20'.$$

Beobachtete Formen: $a = \{100\}\ \infty P\infty$, $c = \{001\}\ 0P$, $s = \{101\}\ -P\infty$, $r = \{\bar{1}03\}\ +\frac{1}{3}P\infty$, $t = \{\bar{3}01\}\ +3P\infty$, $w = \{\bar{1}33\}\ +\frac{1}{3}P3$ und $v = \{\bar{3}11\}\ +3P3$.

Kleine, farblose Krystalle von circa 1 mm Grösse und kurz prismatischem Habitus. Die Basis c und das Orthopinakoïd herrschen gleichmässig vor, während die übrigen Querflächen nur untergeordnet auftreten.

Die Hemimorphie giebt sich dadurch zu erkennen, dass an den Krystallen ohne Ausnahme an dem einen Ende nur die Pyramide $w\{\bar{1}33\}$ vorhanden ist, während an dem anderen Ende nur die Pyramide $v\{\bar{3}11\}$ erscheint. Die Winkel, welche von den Pyramiden-

flächen mit der Basis und dem Orthopinakoïd gebildet werden, ergaben bei der Messung um 2—3° schwankende Werthe.

		Beobachtet	Berechnet
a : c	= (100) : (001)	= 84° 20′	—
a : s	= (100) : (101)	= 72° 35′	—
w : w	= ($\bar{1}$33) : ($\bar{1}\bar{3}$3)	= 79° 8′	—
w : a	= ($\bar{1}$33) : ($\bar{1}$00)	= 80° 30′	80° 2′
v : v	= ($\bar{3}$11) : ($\bar{3}\bar{1}$1)	= 80° 20′	79° 54′
r : c	= ($\bar{1}$03) : (001)	= 18° 20′	18° 39′
t : a	= ($\bar{3}$01) : ($\bar{1}$00)	= 19° 0′	19° 13′

Spaltbarkeit deutlich nach dem Orthopinakoïd.

Organisches Laborat. d. Techn. Hochschule zu Berlin.

---

29. H. Frankfeld: Ueber das Vorkommen von Zimmtsäure unter den Spaltproducten von Rohcocaïnen.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Im Anschluss an seine Arbeiten über die Nebenalkaloïde des Cocaïns [1]) übertrug mir Hr. Prof. Liebermann die Untersuchung eines Gemisches von Rohsäuren, welche bei einer technischen Spaltung von Nebenbasen des Cocaïns mittelst Salzsäure erhalten worden waren. Und zwar war für diese Zersetzung die Gesammtheit der amorphen Nebenbasen benutzt worden, welche aus den alkoholischen Auszügen der Cocablätter nach dem Auskrystallisiren des Cocaïns erhalten wurden. Unter diesen Basen befanden sich daher auch die durch Permanganat reducirbaren und es war also zu hoffen, dass sich in dem Säuregemisch auch Zimmtsäure würde auffinden lassen, für den Fall, dass wirklich Cinnamylcocaïn einen Bestandtheil der Rohcocaïne ausmacht, wie Liebermann annimmt [2]).

Es ist mir nun in der That gelungen, in diesem Säuregemisch beträchtliche Mengen Zimmtsäure aufzufinden.

Das mir übergebene Rohsäuregemisch stellte eine dunkle schmierige Masse dar, welche in kohlensauren Alkalien und Ammoniak nur theilweise löslich war. Der unlösliche Theil bestand aus Säureäthern,

[1]) Diese Berichte XXI, 2342.
[2]) Diese Berichte XXI, 3376.

welche sich bei gleichzeitiger Anwesenheit von Alkohol und Salzsäure aus den Spaltsäuren gebildet hatten. Durch Kochen mit Alkalien liessen sich diese in die Säuren überführen.

Die Verarbeitung des Rohmaterials geschah in folgender Weise:

Dasselbe wurde solange mit beträchtlichen Mengen Wasser ausgekocht, als noch namhafte Mengen Säuren in die wässerige Lösung übergingen.

Der in Wasser unlösliche Rückstand gab an kaltes verdünntes Alkali die freien Säuren ab, welche aus γ- und δ-Isatropasäure, mit vorwiegenden Mengen γ-Säure, bestanden. Die Trennung wurde nach Liebermann mittelst Barytwasser ausgeführt.

Das rückständige harzige Aethergemisch wurde durch kochendes Alkali zerlegt und die in Lösung gegangenen Säuren ausgefällt. Sie bestanden aus γ- und δ-Säure mit vorwiegenden Mengen δ-Säure.

Die bei der ersten Operation durch siedendes Wasser extrahirte Säure wurde durch Erkaltenlassen und weitere Concentration fractionirt auskrystallisirt. Sie bestand wesentlich aus roher Zimmtsäure, wenigstens konnte, ausser kleinen Mengen Benzoësäure, keine weitere Säure nachgewiesen werden.

Die Zimmtsäure wurde mittelst Marmorpulver in ihr Calciumsalz übergeführt, und dieses mehrmals krystallisirt.

Die daraus gewonnene Zimmtsäure besass die bekannten Eigenschaften. Ihr Schmelzpunkt lag bei 133°, ihr Siedepunkt bei 302° (uncorr.); Kaliumpermanganatlösung oxydirte sie in der Kälte zu Bittermandelöl.

Die Verbrennung ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_8O_2$
C	72.92	72.70 pCt.
H	5.40	5.74 »

Das lufttrockene Kalksalz enthält 3 Moleküle Wasser.

	Gefunden	Ber. für $(C_9H_7O_2)_2Ca + 3H_2O$
H_2O	13.44	13.91 pCt.
Ca	10.30	10.62 »

Um mich zu überzeugen, dass die Zimmtsäure ein ursprünglicher Bestandtheil des Säuregemisches und nicht etwa durch die lange Behandlung mit siedendem Wasser aus γ- oder δ-Isatropasäure entstanden war, wurden beide Säuren 12 Stunden lang mit kochendem Wasser behandelt; sie gehen dabei nicht in Zimmtsäure über, sondern bleiben völlig unverändert.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

30. C. Liebermann und L. Spiegel: Ueber Chrysenhydrüre.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Ganz entsprechend der weitgehenden Reduction, welche nach den von L. Lucas [1]) im hiesigen Laboratorium gemachten Beobachtungen das Anthracen bei andauernder Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor erleidet, wird auch das Chrysen in Hydrüre verwandelt, deren Hydrirungsstufe ein besonderes Interesse darbietet.

Das Chrysen galt bisher für durch Jodwasserstoff und rothen Phosphor unreducirbar, wesentlich im Hinblick auf Versuche des Einen von uns [2]) und von Schmidt [3]), bei welchen Chrysen bei 200° und selbst bei 240° der Einwirkung dieser Reagentien widerstanden hatte. Offenbar war die frühere Erfolglosigkeit aber lediglich durch den relativ zu geringen Phosphorzusatz und die ungenügende Zeitdauer der Reaction bedingt.

Für die vorliegenden Versuche wurde 1 Theil Chrysen mit einem Theil rothen Phosphors und 5 Theilen Jodwasserstoffsäure von 1.7 spec. Gewicht 16 Stunden lang auf 250—260° erhitzt. Wegen des starken Drucks, welchen die Röhren nach dem Erhitzen zeigen, darf jedes Rohr nur mit 1 g Chrysen beschickt werden.

Nach beendeter Reaction schwimmt das Reductionsproduct als zähflüssige Masse auf der Jodwasserstoffsäure. Von letzterer nach dem Verdünnen mit Wasser durch Filtration und weiteres Auswaschen getrennt, reinigt man es zunächst durch Lösen in verdünntem Alkohol. Aus diesem krystallisirt ein fester Kohlenwasserstoff in feinen, schneeweissen Nadeln aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol sich durch den constanten Schmelzpunkt von 115° als rein erwiesen.

	Gefunden		Ber. für $C_{18}H_{30}$
C	87.06	87.31	87.80 pCt.
H	12.36	12.11	12.20 »

In heissem Alkohol ist die Verbindung sehr leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich, weshalb sie sich durch dieses Mittel leicht reinigen lässt. Der Siedepunkt der Verbindung wurde bei 353° (corrigirt) beobachtet.

Etwas schwieriger zu reinigen ist der flüssige Kohlenwasserstoff, welcher mit dem vorigen gleichzeitig entsteht und beim Verdunsten der alkoholischen Mutterlauge zurückbleibt. Durch Destillation lässt sich die Reinigung, namentlich die Trennung von gelösten Antheilen

---

[1]) Diese Berichte XXI, 2510.

[2]) Annalen der Chemie u. Pharmacie, Bd. 158, S. 301.

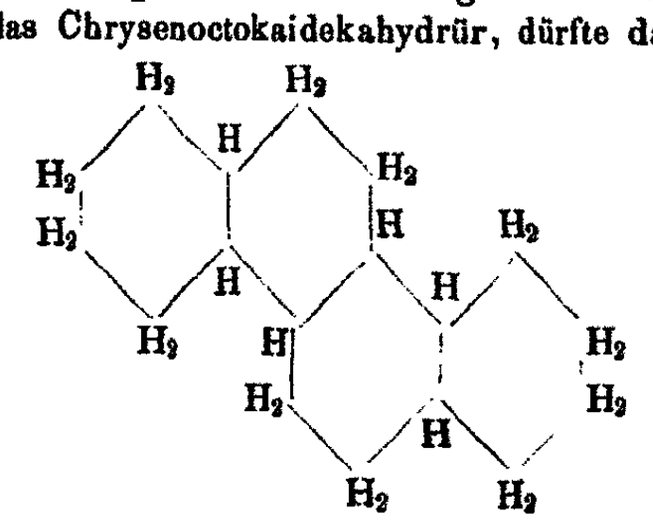
[3]) Journ. f. prakt. Chem., N. F., 9, 280.

des Vorigen, nicht bewerkstelligen, weil beide Verbindungen der Thermometergrenze ziemlich nahe sieden. Dagegen führte folgendes Verfahren zum Ziel. Beim Stehen in einer Kältemischung erstarrt der flüssige Kohlenwasserstoff salbenartig. Streicht man diese Salbe auf abgekühlte Thonplatten, so wird der flüssige Kohlenwasserstoff, in dem Maasse wie er sich bei Zimmertemperatur verflüssigt, in die Platte eingesaugt, während der feste an der Oberfläche zurückbleibt, von wo er sich bequem mechanisch fortschaffen lässt. Mit dem durch Aether dem Thon wieder entzogenen flüssigen Kohlenwasserstoff kann man die Operation noch einmal wiederholen, wobei aber nur noch Spuren des festen Körpers abgeschieden werden.

Besondere Vorsicht ist auf das Entwässern und Befreien des flüssigen Kohlenwasserstoffs von ungemein hartnäckig anhaftenden kleinen Mengen Jods und Jodwasserstoffs zu verwenden. Zu dem Zweck muss der Kohlenwasserstoff längere Zeit mit Natrium bei 200° digerirt werden. Ueber Natrium entwässerter Aether nimmt ihn dann vollkommen rein auf und hinterlässt ihn beim Verdunsten als ein farb- und geruchloses, schwach fluorescirendes, dickflüssiges Oel, welches bei ungefähr 360° siedet.

	Gefunden		Ber. für $C_{18}H_{28}$
C	88.42	88.60	88.52 pCt.
H	11.20	11.97	11.48 »

Die beiden vom Chrysen erhaltenen Hydrirungsstufen schliessen sich aufs Engste den unter den gleichen Versuchsbedingungen beim Anthracen entstehenden an. Hier wie dort besitzt der höchsthydrirte Kohlenwasserstoff die Zahl von Wasserstoffatomen, welche sich ergiebt, wenn man in der Constitutionsformel des Ausgangskohlenwasserstoffs alle doppelten Bindungen in einfache umgewandelt denkt. Die feste Verbindung, das Chrysenoctokaidekahydrür, dürfte daher die Formel



besitzen und als Chrysenperhydrür zu bezeichnen sein. Die flüssige ist als Chrysenhekkaidekahydrür zu benennen.

Auffallend könnte es erscheinen, dass in diesem Falle die wasserstoffreichere Verbindung fest ist, d. h. höher schmilzt als die um zwei Wasserstoff ärmere, während sonst im Allgemeinen der Schmelzpunkt

mit der weiteren Hydrirung sinkt. Der höhere Schmelzpunkt des Chrysenperhydrürs erklärt sich indessen jedenfalls daraus, dass in dem Perhydrür im Gegensatz zu der anderen Hydrirungsstufe, die volle Symmetrie des Moleküls hergestellt ist. In gleicher Weise schmilzt auch das Anthracenperhydrür höher als das wasserstoffärmere Anthracendodekahydrür.

Höchst merkwürdig ist das Verhalten dieser Kohlenwasserstoffe Reagentien gegenüber. Sie ähneln nämlich hierin gar nicht mehr dem Chrysen, sondern zeigen ungefähr die Indifferenz und den Charakter der Paraffine. Thatsächlich sind auch die Perhydrüre ringförmig geschlossene Paraffine. So wird das Chrysenperhydrür auch beim Lösen in flüssigem Brom nicht verändert; Salpetersäure (1.48) bleibt in der Kälte unwirksam; Chromsäure in Eisessig oxydirt die Substanz zwar beim Kochen, aber wesentlich unter weitgehender Zerstörung; Chrysochinon entsteht dabei nicht; concentrirte Schwefelsäure bildet nur spärlich Sulfosäure; Pikrinsäure giebt keine Doppelverbindung. Beim Destilliren über glühenden Bimstein geht die Substanz entweder, bei niederer Temperatur, unverändert über, oder verschmiert, bei höherer wahrscheinlich infolge Oxydation durch den Luftsauerstoff, ohne Bildung von Chrysen. Dagegen erhält man beim Destilliren über glühenden Zinkstaub neben wenig unveränderter Substanz reichliche Mengen Chrysen, welches durch seinen Schmelzpunkt und durch die Umwandlung in Chrysochinon identificirt wurde.

Ganz ebenso verhält sich das Chrysenhekkaidekahydrür.

Aehnliche Indifferenz zeigen auch andere hochhydrirte aromatische Kohlenwasserstoffe, namentlich das Perhydrür des Naphtalins und zum Theil auch noch die des Benzols und seiner Homologen, so dass sich hieraus eine allgemeinere Gruppencharakteristik der Per- und Polyhydrüre der aromatischen Kohlenwasserstoffe ergiebt.

Das zu vorstehender Arbeit verwendete Chrysen war theils Steinkohlentheerchrysen, theils ein hübsch krystallisirtes weisses Chrysen, welches wir der Theerproductenfabrik Erckner verdanken, welche dasselbe durch Ueberhitzen gewisser Theerölfractionen gewonnen hatte. Beide Chrysene verhielten sich wie im Uebrigen so auch bei den vorstehenden Versuchen vollständig gleich.

Die vorstehend skizzirten Eigenschaften der hochhydrirten Anthracene und Chrysene machen es von Neuem sehr wahrscheinlich, dass derartige Verbindungen in gewissen Antheilen des Stein- und Braunkohlentheers, namentlich auch solchen, die beim Ueberhitzen viel Chrysen und Anthracen geben [1]), enthalten sein mögen.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

---

[1]) C. Liebermann und O. Burg, diese Berichte XI, 725.

31. Th. Weyl: Ueber Creolin.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 14. Januar vom Verfasser.)

Seit einiger Zeit kommen zwei als Creolin bezeichnete Präparate in den Handel, welche ausgedehntere medicinische Anwendung finden, obgleich das eine von ihnen — das Creolin von Jeyes (Pearson) — nur oberflächlich, das andere — Artmann's Creolin — noch gar nicht chemisch untersucht ist.

Meine Untersuchung, welche neben der chemischen Analyse beider Präparate zugleich auch deren pharmakologische Wirkungen fest zu stellen sich bemüht, wird demnächst in einer medicinischen Zeitschrift ausführlich veröffentlicht werden.

Ich gestatte mir an dieser Stelle nur einige chemische Gesichtspunkte hervor zu heben.

Artmann's Creolin kommt als eine dunkelbraune, ölige, scharf, aber nicht übelriechende syrupöse Flüssigkeit in den Handel. Nach längerem Stehen, namentlich bei Eiskühlung, scheiden sich aus demselben harte, weisse Krystalle ab. Diese bestehen aus Naphtalin. Sie sind sublimirbar, schmelzen bei 79—80° und sieden bei 216—218°.

Das Präparat ist in Wasser kaum löslich, bildet aber mit demselben eine Emulsion. Alkohol, Chloroform und ein Gemisch gleicher Volumina von Alkohol und Aether lösen dasselbe leicht. In Aether ist es wenig löslich[1]).

Pearson's Creolin verhält sich gegen Wasser, Alkohol und Chloroform wie Artmann's Präparat, lässt sich aber durch seine Leichtlöslichkeit in Aether von Artmann's Creolin unschwer unterscheiden.

Carbolsäure und Nitrobenzol[2]) habe ich in Artmann's Creolin nicht aufgefunden. Pearson's Präparat enthält nur sehr geringe Spuren von Carbolsäure, auf Nitrobenzol wurde nicht geprüft.

Beide Präparate enthalten die zwischen circa 210—380° siedenden Theerbestandtheile, also im Wesentlichen die Kohlenwasserstoffe und Phenole des Schweröls und des Anthracenöls. Die Phenole sind an Natron gebunden. Durch diese Phenolate werden die Kohlenwasserstoffe wahrscheinlich in Lösung erhalten.

Bei der Analyse beider Präparate verfuhr ich folgendermaassen:

Je 10 g wurden mit 200 ccm Wasser verdünnt, mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert, kräftig durchgeschüttelt und dann im Scheidetrichter mit Aether erschöpft.

---

[1]) Das Naphtalin und die anderen Kohlenwasserstoffe gehen in Lösung.

[2]) Der Nachweis wurde durch Reduction zu Anilin versucht.

Das Aetherextract wird mit Natronlauge behandelt. Die abgelassene alkalische Lösung wird mehrmals mit kleinen Aethermengen behandelt. Diese Aetherextracte werden mit der Hauptportion vereinigt. Das Gesammt-Aetherextract, welches die Kohlenwasserstoffe enthielt, wird über Chlorcalcium entwässert, filtrirt und nach vorsichtiger Beseitigung des Aethers und 24stündigem Stehen über Schwefelsäure gewogen.

Die alkalische Lösung wird von neuem angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt.

Das abgehobene Aetherextract wurde mit Sodalösung zur Abscheidung der Säuren behandelt. Die Sodalösung wird abgelassen, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Das entwässerte Aetherextract wird nach dem Trocknen über Schwefelsäure gewogen.

Das nach Abscheidung der Säuren durch Sodalösung übrig bleibende Aetherextract musste die Phenole enthalten. Es wurde entwässert, vorsichtig verdampft und nach 24stündigem Stehen über Schwefelsäure gewogen.

Das Natron beider Präparate habe ich wie folgt, bestimmt. Gewogene Mengen (etwa 3 g) wurden in der Platinschale verkohlt, mit Schwefelsäure abgeraucht, mit kohlensaurem Ammon behandelt und dann bis zu constantem Gewicht geglüht.

Die Asche von Artmann's Creolin war stark eisenhaltig.

Die ermittelten Werthe sind im Folgenden zusammengestellt.

	Artmann	Jeyes (Pearson)
Kohlenwasserstoffe . . .	84.9	56.9 pCt.
Phenole	3.4	22.6 »
Säuren	1.5	0.4 »
Natrium	0.8	2.4 »

Die Unterschiede in der Zusammensetzung beider Präparate sind deutlich. Das Verhältniss der Phenole zu den Kohlenwasserstoffen beträgt für Artmann's Creolin 1.25, für Jeyes's Creolin 1 : 2.5.

Die beiden Creoline haben hiernach nicht viel mehr als den Namen gemeinsam. Dass aber Präparate von ungleicher Zusammensetzung auf den Organismus von ungleicher Wirkung sein müssen, ist selbstverständlich. Ueberdies ist ihre verschiedene Wirkung noch — fast zum Ueberfluss — durch meine Versuche erwiesen, die vor ein medicinisches Forum gehören.

Die Darstellung beider Präparate wird von ihren Herstellern geheim gehalten. Trotzdem finden diese Creoline medicinische Anwendung, ohne dass die Zusammensetzung dieser keineswegs ungiftigen Geheimmittel genügend festgestellt wäre!

Berlin. Hygienisches Institut der Universität.

32. O. Schall: Zur Dampfdichtebestimmung unter vermindertem Druck.

(Schluss.)

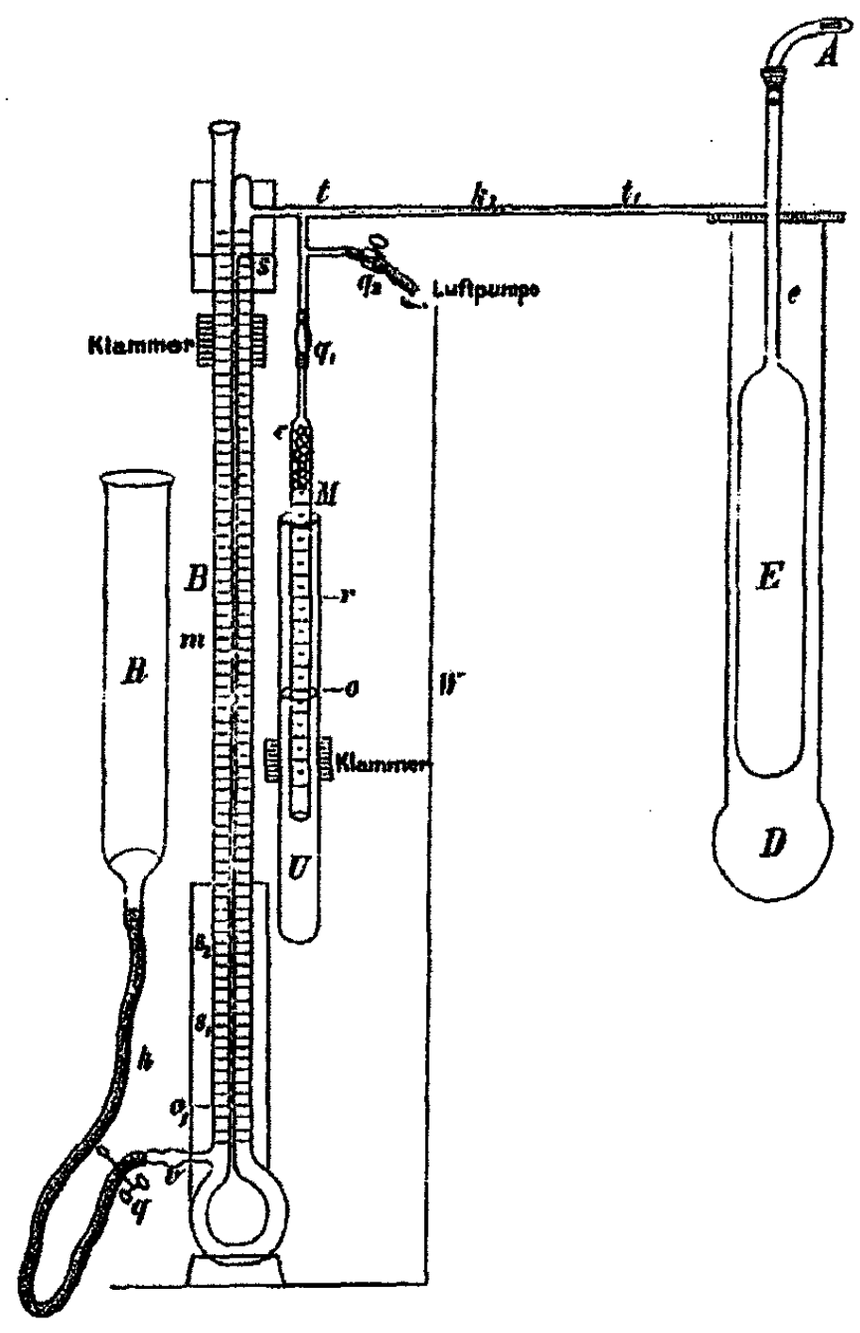
(Eingegangen am 29. December; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Soweit mir die bisher unter diesen Titel fallenden Methoden bekannt, zeigen sie alle mehr oder weniger offenbare Mängel, die ihre Verwerthung einschränken, oder doch sehr unbequem erscheinen lassen. Das von A. W. Hofmann[1]) ersonnene, von Wichelhaus[2]), Schiff[3]), Brühl[4]), Engler[5]), Muir und Seguira[6]) überarbeitete Verfahren bedient sich einer Sperrflüssigkeit, ist daher nicht für alle Temperaturen und Verbindungen anwendbar. — Ein späteres von dem zuerst genannten Autor[7]) gilt nur für Körper, deren Tension bei gewöhnlicher Temperatur gleich Null gesetzt werden darf. — Aehnliches wie die Berührung des Dampfes mit Metall muss von den Veröffentlichungen seitens Malfatti und Schoop[8]), Bell und Teed[9]) gesagt werden, welche theils auf dem Princip der Verdrängung, theils auf dem der Druckmessung beruhen. — Unter letztere fallen auch Arbeiten von W. Bott und S. Macnair[10]), Gybson Dyson[11]) und mir[12]) (Kenntniss des Dampfentwicklungsraumes, der Temperatur oder eines von beiden). — Die Methoden, welche nur durch Beimischung eines andern Gases die Pression verringern, mögen hier unerwähnt bleiben. Das Luftverdrängungsverfahren hat W. La Coste[13]) für verminderten Druck abgeändert, später Meunier[14]) (Kenntniss des Volumens des Gasbilders), sowie ich selbst in dieser Richtung einiges geprüft habe[15]). Hähne und allzugeräumige Birnen (unbequeme Erhitzung) sind dabei

---

[1]) Diese Berichte I, 189; IX, 1304.
[2]) Diese Berichte IX, 166.
[3]) Diese Berichte V, 1058.
[4]) Diese Berichte IX, 1368.
[5]) Diese Berichte IX, 1419.
[6]) Diese Berichte X, 1598.
[7]) Diese Berichte XI, 1684.
[8]) Zeitschr. für physik. Chem., Bd. I, Heft 4, 159.
[9]) Diese Berichte XIII, 2007.
[10]) Diese Berichte XX, 916.
[11]) Chem. News 1887, LV, 87.
[12]) Diese Berichte XX, 1435.
[13]) Diese Berichte XVIII, 2122.
[14]) Compt. rend. 1884, 89, 1268.
[15]) Diese Berichte XX, 1805, 1829 und 2127.

kaum zu umgehen. Die modificirte Dumas'sche Methode (Habermann) wird für hohe Wärmegrade und geringe Drucke, wegen Kenntniss der Temperatur, des Volumens, der inneren und äusseren Pression, der Glasausdehnung und wenn Bestimmungen im indifferenten Gas genommen werden sollen, weder genau noch bequem genannt werden dürfen. — Billigen Anforderungen schien mir zuletzt folgende Einrichtung zu entsprechen. Das Princip derselben ist einfach und schon in diesen Berichten XX, 1441 angekündigt: Man vergleicht den Druck eines in die Birne eingelassenen, unter gewöhnlichen Umständen



gemessenen Luftquantums, mit der Pression des sich in letzterer entwickelnden Dampfes. Dadurch erfährt man sofort den Rauminhalt desselben für Atmosphärendruck und Zimmertemperatur, womit alle Daten zur einfachsten Dichteberechnung vorliegen. Die Genauigkeit der Resultate verlangt keinerlei Einwirkung von Luft und Dampf auf

einander, eine nicht allzuträge Bildung des letzteren, sowie, dass die Erwärmungsverhältnisse des capillaren Birnentheils kurze Zeit nach dem Lufteinlassen wie nach der Vergasung genau dieselben sind (letzteres wie bei dem Meunier'schen Verfahren). Dafür arbeitet man mit einer geringvolumigen Birne und braucht weder deren Rauminhalt, noch die Erhitzungstemperatur, noch den Druck, unter dem man gerade arbeitet, zu kennen. Der Factor der Wasserdampftension fällt ebenfalls aus, Glashähne sind nicht nöthig.

Beschreibung des Apparats (s. Fig.). Der eine Theil desselben stellt eine Birne vor von 80—90 ccm Inhalt, mit 20 cm langem, engen Stiel[1]). Ueber den kreisförmigen Aufsatz *A* siehe diese Berichte XX, 2128. Die andere Hälfte bilden die dicht aneinanderliegenden, etwa 4 mm inneren Durchmesser haltenden Schenkel des Rohres *B* von Barometerhöhe. Sie sind am besten mit einer Millimetereintheilung versehen, doch genügen die zwei Marken o_1 und *s*, letztere fest, die erstere je nach dem Druck, unter dem man arbeiten will. Von *B* zum Erhitzungsgefäss *E* führt die Glasleitung *t* und Kautschuckschlauch k_1, unter welchem t_1 und *t* zusammenstossen. Vor letzterem zweigt sich eine mit Schraubenquetschhahn q_2 verschliessbare Leitung zur Luftpumpe ab und eine, auf bekannte Weise durch einen Schlauch mit kurzem, starken Glasstab absperrbare, zum Messrohr *M* führende, von welchem aus die Luft eingelassen wird, während man in *B* die Druckzunahme bestimmt. Zur beliebigen Hebung und Senkung des Quecksilbers im linken Schenkel *B*, sowie zur Einstellung des Metalls auf die Marken dienen das Reservoir *R* und der Quetschhahn *q*[2]). *M* enthält, behufs Trocknung der einzulassenden Luft etwas Chlorcalcium, durch einen federnden Drahtnetzausschnitt festgehalten. Es genügen 14—15 ccm Theilung resp. Inhalt von *M*, und in das Umhüllungsrohr *U* kommen ca. 50 ccm Quecksilber (event. hochsiedendes Oel). Kleine Stückchen Spiegel- oder dunkles Glas bei *s* und o_1 erhöhen die Genauigkeit der Ablesungen. Da Victor Meyer'sche Birnen und Dampfmäntel (*D* in der Fig.) jetzt wohl allgemein verbreitet, die Graduirung von *B* nicht nothwendig und *M* durch eine gutgetheilte Bürette vertreten werden kann, so genügen die Hülfsmittel des Laboratoriums und ein wenig Glasblasen, um den Apparat zusammenzusetzen.

---

[1]) Bei 300° fand ich, hinsichtlich des bequemeren Operirens, für das erwähnte Birnenvolum das Maximum des anzuwendenden Substanzgewichts zu ca. 0.03 g für die Dichte 5 (bezw. auf Luft u. gl. U.).

[2]) Der Schlauch *k* muss möglichst eng (capillar) gewählt werden. Es lassen sich leicht andere, vielleicht noch etwas bequemere Vorrichtungen, nach bekannten Mustern hier anwenden, einfachere wohl kaum.

Verfahren. Vor Beginn des Versuchs, nachdem A auf E noch nicht aufgesetzt und alles verbunden, wird durch Verschiebung von U das Niveau des Quecksilbers in M und U genau gleichgemacht, worauf der Stand o abzulesen und zu notiren. M ist selbstverständlich vor Wärmestrahlung seitens der Birne zu schützen und sind die Quetschhähne q und q_2 auf gute Function zu prüfen. (Zweckmässig erfolgt die Klemmung des Kautschuks erst zu Beginn der Dichtevornahme an den betreffenden Stellen.) Das Quecksilber in B stehe bei m. Sobald die gewünschte Temperatur der Birne erreicht, setzt man A, mit etwas Vaselin am Kautschuk versehen, auf E und evacuirt etwas. Es gewinnt das Metall in B sehr bald festen Stand (ein Zeichen der vollkommenen Dichtigkeit des ganzen Apparates) und ist nun leicht mit Hülfe von q_2 und der Luftpumpe auf die Höhe von s und vermittelst Reservoir R und q genau auf die dort angebrachte Marke s einzustellen. Durch Drücken des Schlauchstückes q_1 mit den Fingern werden nun etwa 4 ccm Luft eingelassen. Vor der Luftzuführung ward der Stand o an M abgelesen, wie schon erwähnt, ebenso der mit o_1 bezeichnete am linken Schenkel von B. Nach derselben wird bei der Gewinnung von r in gleicher Weise wie bei der von o verfahren und ergiebt sich aus den zwei notirten Zahlen, wie sofort ersichtlich, das in E eingetretene Volum trockener Luft $= v$ unter Zimmertemperatur und Atmosphärendruck. (Die Messungen lassen sich sehr scharf vornehmen.) Dasselbe übt natürlich im Innern des Apparats eine Pression aus und man muss durch Oeffnen von q und

---

Anmerkung: Ableitung von Formel (I) aus zwei Gleichungen:

$$(B+h)\left\{\gamma(1+3\beta T)/_{(1+\alpha T)}+c(1+3\beta t')/_{(1+\alpha t')}+vd/_{(1+\alpha T)}\right\}$$
$$=(B+h+h')\left\{\gamma(1+3\beta T)/_{(1+\alpha T)}+c(1+3\beta t')/_{(1+\alpha t')}\right\}$$

und

$$B\left\{\gamma(1+3\beta T)/_{(1+\alpha T)}+c(1+3\beta t')/_{(1+\alpha t')}+v'/_{(1+\alpha T)}\right\}$$
$$=(B+h)\left\{\gamma(1+3\beta T)/_{(1+\alpha T)}+c(1+3\beta t')/_{(1+\alpha t')}\right\}.$$

Hier bedeutet, wie früher, B den anfänglichen Druck im Apparat, v' das eingelassene Luftvolumen, für welches die Gleichung besteht $v'/_{(1+\alpha T)}=\frac{v\cdot B_0}{B}$ (wo v = den abgelesenen Cubikcentimetern Luft, B_0 = Barometerstand). Der dadurch verursachte Druck $= B+h$, vd = Rauminhalt des entwickelten Dampfes bei der Pression $B+h$ und der Erhitzungstemperatur T der Birne. Mit t' bezeichne ich der Kurze halber die mittlere Temperatur des nicht erhitzten Theiles ($= c$) des Dampfentwicklers, von demselben bis zur obersten Quecksilbermarke s. Combinirt man die eben erwähnten beiden Formeln, so erhält man die als (I) numerirte.

No.	Substanz	s g	B_0 mm	t C.	B mm	h mm	h_1 mm	$B+h$ mm	$B+h+h'$ mm	D	v ccm
1.	α-Naphtol	0.0360	715.19	17	97.19	38.5	58.5	185.69	244.19	5.0601	9.35
2.	»	0.03675	732.98	18	207.98	20.5	58.5	228.48	286.98	4.9955	2.2
			aus No. 2 ergiebt sich: $C' = 7961.6 = \lg 3.9010007$								
3.	»	0.0271					45			4.7946	
4.	»	0.02265					35.3			5.1085	
5.	»	0.0304					49.4			4.8995	
			Theoretische Dichte I = 4.9771, II = 4.9879, III = 4.9931.								
1.	Diphenylamin	0.0220	735.96	18	181.96	52	30.5	233.96	264.46	5.8497	5.45
2.	»	0.0320	734.84	18	80.44	30.6	43	111.04	154.04	5.8741	3.3
3.	»	0.0209	725.72	17	122.3	45.1	28	167.4	195.4	5.7442	5.04
			Aus No. 2 ergiebt sich: $C' = 7902.7 = \lg 3.8977764$								
4.	»	0.0240					31.8			5.9643	
5.	»	0.0280					37.2			5.9483	
6.	»	0.0209					28			5.8988	
			Theoretische Dichte I = 5.8429, II = 5.8538, III = 5.8599.								
1.	$C_7H_8SO_3$	0.0485	727.22	19	158.22	39.5	52	197.72	249.72	6.017	4.2
2.	»	0.0472	724.5	19	81.5	37	62	118.5	180.5	6.1070	5.0
3.	»	0.0320	724.005	19	78	41.3	42.7	119.3	162.0	5.9698	4.5
			Theoretische Dichte I = 5.9463, II = 5.9577, III = 5.964.								
1.	Naphtylamin	0.0197	718.1	16	86.9	55.9	32.2	142.8	175.0	4.9951	5.93
2.	»	0.0250	718.1	17	19	33.8	40	52.8	92.8	4.8601	3.77
			Theoretische Dichte I = 4.9441, II = 4.9532, III = 4.9584.								
1.	Naphtalin	0.0205	718.4	16	210.3	44.6	37.1	254.9	292	4.4918	4.75
2.	»	0.0208	718.4	16		57.9	37.8			4.3783	6.3
			Theoretische Dichte I = 4.4248, II = 4.4346, III = 4.4383.								

Hebung von R das Metall wieder zur Deckung mit s bringen. Dadurch steigt das Quecksilber im linken Schenkel von B um einen gewissen Betrag $= h$ (in Millimetern gemessen). Jetzt bringt man die Substanz in A zum Herabfallen. Der gleiche Vorgang wiederholt sich und die Druckvermehrung sei nunmehr $= h'$ (Gesammtzuwachs $= h + h'$). Dann ist die Dampfdichte

$$D \frac{c(1+at)h}{v \cdot h' . B_c} \times 587462.2 \quad \text{(I)}$$

(lg 587462.3 = 5.7689800).

Man braucht auch bei genanntem Arbeiten h und h' nicht zu corrigiren, ebensowenig B genau senkrecht zu stellen, es sei denn, man wolle die verminderte Pression, unter welcher der Dampf sich entwickelt, erfahren. In (I) bedeutet c das angewandte Substanzgewicht, t die Zimmertemperatur, B_c den Barometerstand.

Erhitzt man nun die Birne stets bis zum Punkt e etwa und kann man die Schwankungen des Barometerstandes, der Zimmertemperatur und damit die des Kochpunktes der Erwärmungsflüssigkeit vernachlässigen, so wird in (I) der Factor $\frac{(1+at)h}{v \cdot B_c}$ zur Constante $= C$. Deren Werth ist dann nur für die erste Dichtebestimmung in bequemster und schnellster Art zu ermitteln, für die folgenden nimmt (I) die denkbar einfachste Gestalt an (für die blosse Moleculargewichtsermittlung)

$$D = \frac{c}{h'} \cdot C' \quad \text{(II)}$$

worin $C' = C \times 587462.3$.

Ich habe noch die Erfahrung gemacht, dass man stets wissen kann, ob man brauchbare Zahlen erhalten wird oder nicht. Die hermetische Schliessung des ganzen Apparats ist, wie schon angegeben, leicht zu erkennen. Sinkt nun bei der Dampfentwicklung das Quecksilber rasch und bleibt noch ein paar Secunden nach der letzten Ablesung unverrückt stehen, so wird man (die Constanz B_c und t und Nichteinwirkung von Dampf und Luft vorausgesetzt) stets genaue Werthe erlangen. Ein Theil der unten verzeichneten, sowie die sehr einfache Einrichtung der Luftzulassung rührt von Hrn. stud. Kossakowski her. — In der beigefügten Tabelle sind noch, mit einer Ausnahme, die zur Berechnung unnöthigen Werthe B, $B + h$ und $B + h + h'$ angegeben. Die theoretische Dampfdichte ist I. unter Zugrundelegung der genauen Atomgewichte, C = 11.973, H = 1, O = 15.96, N = 14.01, S = 31.98 und der Kopp'schen Zahl 28.87 (Dichte von H = 0.06926) berechnet, II. mit der Kopp'schen Zahl

28.84 (Dichte von H = 0.0693), III. mit den gewöhnlichen ganzzahligen Atomschweren und dem letzterwähnten Factor[1].

Zürich, im December 1888.

Physikalisches Laboratorium der Universität.

---

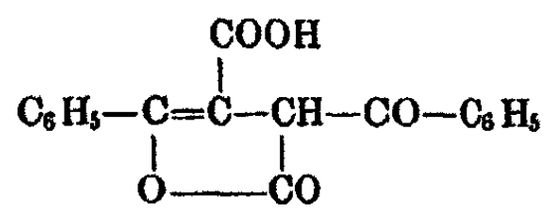
33. Ludwig Knorr: Ueber die Constitution der Carbopyrotritarsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 14. Januar.)

Harrow[2]) erhielt die Carbopyrotritarsäure bei der Schwefelsäurespaltung des Diacetbernsteinsäureesters und erklärte dieselbe durch folgende Formel:

Später stellten Baeyer und Perkin[3]) die analoge Verbindung aus dem Dibenzoylbernsteinsäureester dar und sprachen dieselbe der Anschauung Harrow's folgend als Monolacton der Dibenzoylbernsteinsäure an.



Bei meinen Arbeiten über den Diacetbernsteinsäureester gelangte ich zu einer andern Auffassung[4]) der Carbopyrotritarsäure.

---

[1]) Hr. W. Bott berichtet in der letzten Sitzung der chem. Society vom 6. December 1888 in London über ein Dichtebestimmungsverfahren bei gewöhnlichem Druck, dessen Princip von mir schon im Juni 1887 (diese Berichte XX, 1827) für verminderte Pression verwerthet wurde, wenn auch in etwas anderer Form. Ich erhielt jedoch damals nicht die gewünschte Genauigkeit der Resultate und habe daher zunächst vorstehende Abhandlung ausgearbeitet, behalte mir jedoch vor, gelegentlich noch einige Versuche in der früheren Richtung mitzutheilen und die Uebelstände derselben (beschleunigte Diffusion, Anwendung von Hähnen, viel Quecksilber oder umständliche Rechnung) zu besprechen.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 201, 141.

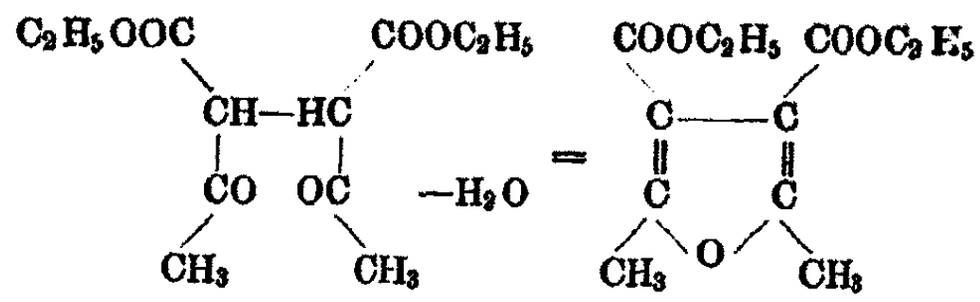
[3]) Diese Berichte XVII, 59.

[4]) Diese Berichte XVII, 2863.

Es zeigte sich, dass diese Säure keine einbasische Lactonsäure, sondern eine zweibasische Säure darstellt, indem bei der Bildung derselben aus dem Diacetbernsteinsäureester in der ersten Phase der Reaction der Diäthylester der Carbopyrotritarsäure gebildet wird.

Dieses Resultat fand bei der näheren Untersuchung der carbopyrotritarsauren Salze seine Bestätigung. Damit war auch für die Säure von Baeyer und Perkin die Auffassung als Lactonsäure unwahrscheinlich geworden, um so mehr als diese Forscher aus derselben nur Salze einer zweibasischen Säure hatten erhalten können[1]).

Ich interpretirte die Entstehung des Carbopyrotritarsäurediäthylesters aus dem Diacetbernsteinsäureester durch folgende Formelbilder:



und sprach die Carbopyrotritarsäure dementsprechend als Dimethylfurfurandicarbonsäure, die Säure von Baeyer und Perkin als Diphenylfurfurandicarbonsäure an.

Zu derselben Auffassung war gleichzeitig Paal[2]) beim Studium des Acetophenonacetessigesters und Acetonylacetessigesters bezüglich der Pyrotritarsäure gekommen, welche in einfacher Beziehung zur Carbopyrotritarsäure steht, indem letztere Säure bei der Destillation in Kohlensäure und Pyrotritarsäure zerfällt.

Die in der Folge von Paal und mir mit γ-Diketonen und mit Diacetbernsteinsäureester ausgeführten Thiophen- und Pyrrolsynthesen sowie das gesammte chemische Verhalten der fraglichen Säuren standen mit der Erklärung derselben als Furfuranderivate in schönster Uebereinstimmung.

Etwa ein Jahr später machte Fittig Beobachtungen[3]), welche sich nicht mit den Anschauungen von Paal und mir in Einklang bringen liessen.

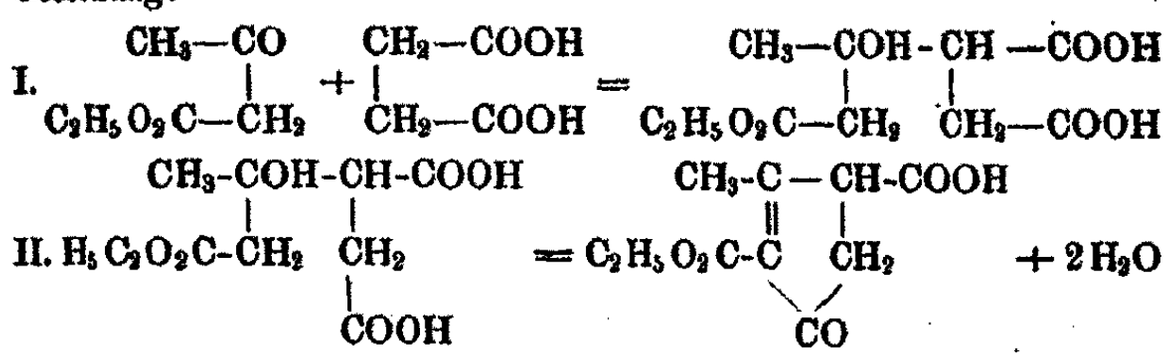
Er erhielt bei der Condensation von Acetessigester mit Bernsteinsäure den sauren Ester einer der Carbopyrotritarsäure

[1]) Diese Berichte XVII, 61.
[2]) Diese Berichte XVII, 2756.
[3]) Diese Berichte XVIII, 2526, 3410.

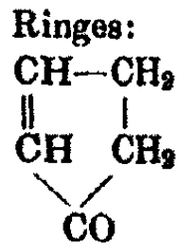
isomeren Säure, der Methronsäure, welche bei der Destillation wie diese in Kohlensäure und Pyrotritarsäure zerfällt[1]).

Dass die Bernsteinsäure in der That bei dieser Reaction betheiligt ist, bewies Fittig[2]) gemeinschaftlich mit Dietzel durch die Gewinnung einer homologen Säure bei der Condensation von Acetessigester mit Brenzweinsäure.

Fittig interpretirt die Methronsäurebildung durch folgende Gleichung:

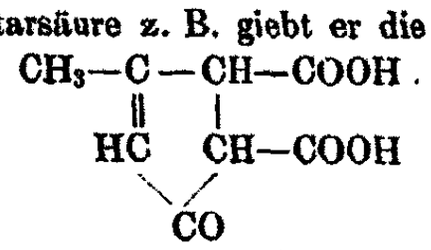


Demnach erscheint die Methronsäure als Dicarbonsäure eines von Fittig Tetrylon genannten Ringes:

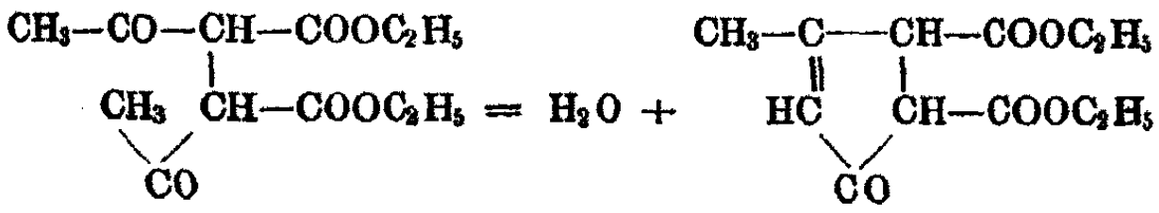


Auch die Pyrotritarsäure und Carbopyrotritarsäure stellen nach seiner Ansicht Tetrylonderivate dar, weil sich nicht wohl annehmen lässt, dass bei der Condensation von Acetessigester mit den genannten zweibasischen Fettsäuren Verbindungen mit zwei Methylgruppen entstehen können.

Der Carbopyrotritarsäure z. B. giebt er die folgende Formel:



nach welcher die Bildung ihres Esters aus dem Diacetbernsteinsäureester als eine innere Acetoncondensation erklärt werden müsste.



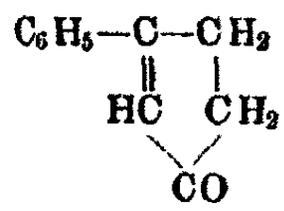
Fittig hat ohne Zweifel darin Recht, dass sich bei der Condensation von Acetessigester mit den zweibasischen Fettsäuren nicht

[1]) Fittig und v. Eynern, diese Berichte XVIII, 3410.
[2]) Diese Berichte XVII, 2756.

wohl Abkömmlinge des Dimethylfurfurans auf einfache Weise bilden können.

Er geht aber wohl zu weit, wenn er sagt[1]): »Für mich haben die Formeln von Paal und Knorr und ihre Erklärung des Bildungsprocesses der Carbopyrotritarsäure immer etwas Gezwungenes und Willkürliches gehabt«; denn er vergisst dabei, dass die einzige Thatsache, welche mit unseren Formeln nicht in Einklang gebracht werden kann: die Methronsäurebildung noch unbekannt war, als wir die Furfuranformeln aufstellten und dass die Reactionen der fraglichen Verbindungen wohl den Furfuranformeln entsprechen, mit den Tetrylonformeln dagegen theilweise in directem Widerspruch stehen.

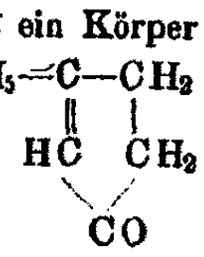
Paal hat nachgewiesen, dass das Phenylmethylfurfuran, das er aus dem Acetophenonacetessigester gewinnen konnte und das nach den neueren Untersuchungen von Fittig und Schloesser[2]) Phenyltetrylon



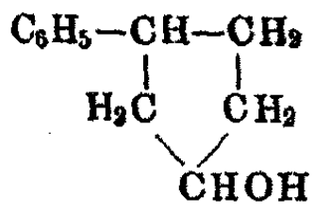
ist, da es aus dem Condensationsproduct von Benzoylessigester mit Bernsteinsäure erhalten werden kann, bei der Behandlung mit Natrium und Alkohol vier Wasserstoffatome addirt und ein öliges Reductionsproduct liefert, das über Natrium unzersetzt destillirt werden kann[3]).

Diese Thatsachen scheinen mir gewichtiger gegen die Phenyltetrylonformel Fittig's zu sprechen als Fittig's Methronsäure- und Phenythronsäuresynthese gegen die Furfuranformeln.

Es ist wohl denkbar, dass ein Körper der Formel



bei der Reduction vier Wasserstoffatome addirt, er müsste sich aber dabei in einen Alkohol verwandeln:



der unmöglich unzersetzt über Natrium destilliren kann.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 3411.
[2]) Diese Berichte XXI, 2137.
[3]) Diese Berichte XVII, 2761

Ebenso unmöglich ist es, dass ein Keton von der Methyltetrylonformel Fittig's unzersetzt über Natrium destillirt, wie dies Paal[1]) für das Dimethylfurfuran nachgewiesen hat.

Die Fittig'schen Tetrylonformeln bleiben ferner die Erklärung schuldig für das indifferente Verhalten der fraglichen Verbindungen gegen Phenylhydrazin und Hydroxylamin, für das Verschwinden der sauren Eigenschaften des Diacetbernsteinsäureester bei seiner Umwandlung in den Carbopyrotritarsäurediäthylester, für den Verlauf der analogen Reactionen beim Dibenzoylbernsteinsäureester und beim Phenacylbenzoylessigester[2]), welchen Verbindungen die zur Tetrylonbildung nöthige Methylgruppe mangelt.

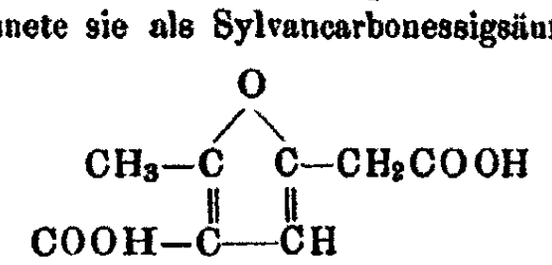
Bedenkt man dazu noch die Aehnlichkeit der Pyrotritarsäure mit Brenzschleimsäure, des Dimethylfurfurans (Methyltetrylons) mit dem Furfuran Limpricht's, welches ja kein Tetrylon sein kann, da es nur vier Kohlenstoffatome enthält, so erscheinen die Einwürfe Fittig's wohl nicht schwerwiegend genug, um die Unhaltbarkeit[3]) der Paal und Knorr'schen Furfuranformeln zu beweisen.

Paal suchte zuerst Fittig's Einwürfe durch eine erneute experimentelle Untersuchung der Pyrotritarsäure[4]) zu entkräften.

Die Ergebnisse seiner Versuche, namentlich die Gewinnung eines Tetrabrompyrotritarsäuretetrabromids, das mit Natriumamalgam Pyrotritarsäure regenerirt, sprechen in der That mehr zu Gunsten der Furfuranformeln, führen aber nach Paal's eigener Meinung nicht zur endgültigen Lösung der Frage.

Die Methronsäure ist kürzlich von Polonowsky[5]) in Hantzsch's Laboratorium auf einem neuen Wege bei der Einwirkung von Glyoxal auf Acetessigester gewonnen worden.

Polonowsky hielt die Säure anfangs für isomer mit der Methronsäure und bezeichnete sie als Sylvancarbonessigsäure:



Ihre Identität mit der Methronsäure ist inzwischen durch Fittig und Hantzsch[6]) mit Sicherheit festgestellt worden.

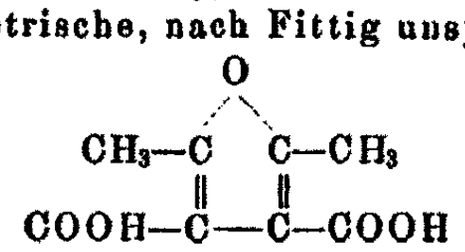
---

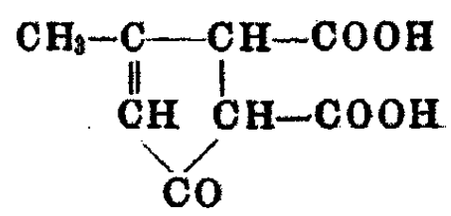
[1]) Diese Berichte XX, 1085.
[2]) Kapf und Paal, diese Berichte XXI, 3035.
[3]) R. Fittig, diese Berichte XVIII, 3413.
[4]) Diese Berichte XX, 1076.
[5]) Ann. Chem. Pharm. 246, 1.
[6]) Diese Berichte XXI, 3189.

Da diese neue Bildungsweise der Methronsäure ebenso wohl zu Gunsten der Furfuran- als der Tetrylonformeln gedeutet werden kann, so liefert sie keinen neuen Gesichtspunkt zur Beurtheilung der schwebenden Frage.

Unter diesen Umständen habe ich die experimentelle Untersuchung der Carbopyrotritarsäure wieder aufgenommen um die Lösung der Frage auf einem neuen Wege zu versuchen.

Die Carbopyrotritarsäure besitzt nach meiner Ansicht symmetrische, nach Fittig unsymmetrische Structur.





Ist sie Dimethylfurfurandicarbonsäure, so können sich von ihr nur eine Aethylestersäure und nur eine Pyrotritarsäure ableiten.

Ist sie dagegen Methyltetrylondicarbonsäure, so müssen theoretisch zwei isomere Estersäuren derselben existiren und durch Kohlensäureverlust müssen zwei isomere Pyrotritarsäuren daraus entstehen können.

Die Frage nach der Constitution der Carbopyrotritarsäure muss sich demnach durch den Nachweis der symmetrischen oder unsymmetrischen Structur derselben oder was dasselbe ist durch den Nachweis der Gleichwerthigkeit der beiden Carboxyle entscheiden lassen.

Ich habe die experimentelle Prüfung dieser Frage gemeinschaftlich mit Hrn. W. Cavallo ausgeführt[1]), und es ist uns trotz aller Bemühungen nicht gelungen isomere Estersäuren oder Pyrotritarsäuren aus der Carbopyrotritarsäure abzuleiten. Unsere Resultate sprechen mit demjenigen Grad von Sicherheit, der überhaupt derartigen Constitutionsbeweisen zukommen kann, für die symmetrische Structur der Carbopyrotritarsäure, also für ihre Auffassung als Dimethylfurfurandicarbonsäure.

Wir haben folgende zwei Wege der Beweisführung eingeschlagen.

I.

Aus dem Silbersalz der bekannten Carbopyrotritaräthylestersäure vom Schmelzpunkt 83° wurde durch Einwirkung von Jodmethyl der Carbopyrotritarsäureäthylmethylester dargestellt:

$$C_6H_6O < \begin{matrix} CO_2CH_3 & (a) \\ CO_2C_2H_5 & (b) \end{matrix}$$

Zur besseren Unterscheidung bezeichne ich das methylirte Carboxyl mit dem Index a, das äthylirte mit dem Index b.

---

[1]) Siehe die folgende Abhandlung.

Bei der Verseifung dieses Doppelesters mit wässriger Salzsäure in der Kälte erhielten wir ein Gemenge der beiden Estersäuren:

$$C_6H_6O<\begin{matrix}CO_2C_2H_5 & (b)\\ COOH & (a)\end{matrix} \quad \text{und} \quad C_6H_6O<\begin{matrix}CO_2CH_3 & (a)\\ COOH & (b)\end{matrix},$$

die sich durch fractionirte Fällung mit Salzsäure aus alkalischer Lösung, combinirt mit öfterem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol trennen und reinigen liessen.

Bei der Destillation über Silbercarbonat spalten die beiden Estersäuren recht glatt Kohlensäure ab und liefern die beiden Monocarbonsäureester:

$$C_6H_7O-CO_2C_2H_5 \ (b) \quad \text{und} \quad C_6H_7O-CO_2CH_3 \ (a).$$

Diese geben verseift ein und dieselbe Pyrotritarsäure, entsprechend der symmetrischen Furfuranformel, während nach Fittig's Formel zwei isomere Säuren entstehen mussten.

II.

Aus dem Carbopyrotritarsäurediäthylester stellten wir durch Verseifung mit wässriger Salzsäure in der früher von mir angegebenen Weise die Aethylestersäure vom Schmelzpunkt 83°, ebenso aus dem Carbopyrotritarsäuredimethylester die Methylestersäure (Schmelzpunkt 129°) dar.

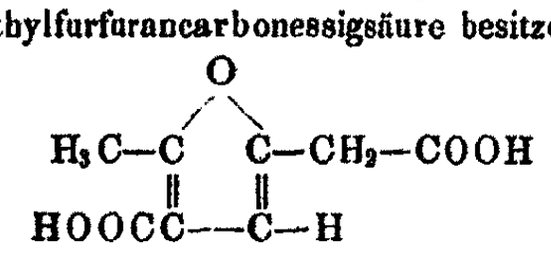
Beide Präparate lieferten bei der Destillation über Silbercarbonat die entsprechenden Ester ein und derselben Säure, der bekannten Pyrotritarsäure. Es muss demnach in beiden Estersäuren dasselbe Carboxyl esterificirt sein, das sich auch in der Pyrotritarsäure wiederfindet.

Durch Behandlung der Silbersalze mit Jodmethyl bezw. Jodäthyl konnten beide Estersäuren in ein und denselben Methyläthyldoppelester übergeführt werden.

Nach Fittig war die Entstehung zweier isomerer Doppelester zu erwarten.

Nach diesen Ergebnissen dürften wohl kaum noch Bedenken gegen die Auffassung der Carbopyrotritarsäure als Dimethylfurfurandicarbonsäure erhoben werden können.

Die isomere Methronsäure muss als Pyrotritarcarbonsäure demnach die von Hantzsch und Polonowsky befürwortete Constitutionsformel einer Methylfurfurancarbonessigsäure besitzen:



Ihre Entstehung bei der Condensation von Acetessigester mit Bernsteinsäure bleibt freilich vorläufig ein ungelöstes Räthsel.

Würzburg, im Januar 1889.

34. Ludwig Knorr und W. Cavallo: Zur Kenntniss der Carbopyrotritarsäure [1]).

(Eingegangen am 14. Januar.)

Carbopyrotritarsäurediäthylester.

Dieser Ester ist von dem Einen von uns [2]) bei der Behandlung des Diacetbernsteinsäureesters mit Mineralsäuren erhalten worden.

Er stellt ein farbloses, stark lichtbrechendes, geruchloses Oel dar, das bei 735 mm Druck bei 275.5° (bei 284° Quecksilberfaden ganz im Dampf) unzersetzt destillirt.

Alkoholisches Kali verseift ihn leicht zu Carbopyrotritarsäure. Wässerige Salzsäure verwandelt ihn glatt bei Zimmertemperatur in die zuerst von Harrow [3]) erhaltene

Carbopyrotritaräthylestersäure.

Zur Darstellung derselben löst man nach Knorr [4]) den Carbopyrotritarsäurediäthylester oder direct den Diacetbernsteinsäureester in rauchender Salzsäure und lässt die Lösung bei Zimmertemperatur stehen. Nach einigen Stunden beginnt die Krystallisation der Estersäure. Sie scheidet sich in glänzenden Nadeln aus, die beim Waschen mit Wasser ihren Glanz verlieren.

Eine Erklärung dieser Erscheinung vermögen wir nicht zu geben.

Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schmilzt die Carbopyrotritaräthylestersäure bei 83° und verändert diesen Schmelzpunkt bei weiterem Umkrystallisiren nicht. Die Ausbeute an Estersäure ist quantitativ.

Die Bildung einer isomeren Carbopyrotritaräthylestersäure, welche sich nach der Fittig'schen Carbopyrotritarsäureformel erwarten liesse, konnte nicht beobachtet werden.

Die Aethylestersäure spaltet bei der Destillation keine Kohlensäure ab, sondern destillirt ohne Zersetzung.

Das Destillat besitzt aus Sprit umkrystallisirt wieder den Schmelzpunkt 83°.

Die Abspaltung der Kohlensäure konnte dagegen leicht nach der Methode von Königs [5]) durch trockene Destillation des Silbersalzes bewerkstelligt werden.

---

[1]) Die ausführliche Beschreibung der hier skizzirten Resultate findet sich in der Dissertation von W. Cavallo. Würzburg 1889.

[2]) Diese Berichte XVII, 2866.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 201, 145.

[4]) Diese Berichte XVII, 2885.

[5]) Diese Berichte XVI, 2153. Anmerkung.

Silbersalz der Carbopyrotritaräthylestersäure.

Fügt man die ammoniakalische Lösung der Estersäure, aus der durch Kochen der Ammoniaküberschuss verjagt worden ist, zu einer Lösung von überschüssigem Silbernitrat, so fällt das Silbersalz von der Zusammensetzung $C_{10}H_{11}AgO_5$ als weisser voluminöser Niederschlag aus. Das Salz lässt sich mit Wasser ohne beträchtlichen Verlust auswaschen und kann ohne Zersetzung erst auf porösem Thon, dann auf dem Wasserbade getrocknet werden.

	Ber. für $C_{10}H_{11}AgO_5$	Gefunden
Ag	33.85	33.97 pCt.

Durch trockene Destillation dieses Salzes lässt sich der

Pyrotritarsäureäthylester $C_9H_{12}O_3$

in guter Ausbeute gewinnen.

Das Silbersalz der Carbopyrotritaräthylestersäure wird zweckmässig in kleinen Portionen von höchstens 5 g in kleinen Fraktionirkölbchen der Destillation unterworfen. Leitet man die Destillation vorsichtig, so kann man aus 16 Gewichtstheilen des Silbersalzes 6 Gewichtstheile Pyrotritarsäureäthylester abdestilliren. Das sind 56.6 pCt. der Aethylestersäure, während nach der Gleichung

$$\underset{\text{Aethylestersäure}}{C_{10}H_{12}O_5} = CO_2 + \underset{\text{Pyrotritaräthylester}}{C_9H_{12}O_3}$$

79.24 pCt. Pyrotritarsäureester aus der Estersäure entstehen können.

Bedenkt man, dass die Umwandlung des Silbersalzes in den Pyrotritarsäureäthylester nicht gatt im Sinne der obigen Gleichung erfolgen kann, sondern von der Zerstörung eines kleinen Theils der Estersäure begleitet sein muss, so muss die Ausbeute an Pyrotritarsäureäthylester bei dieser Reaction eine sehr gute genannt werden.

Ungefähr dieselbe Ausbeute an Pyrotritarsäureäthylester erhielten wir bei der Destillation eines Gemisches von Carbopyrotritaräthylestersäure mit der äquivalenten Menge Silbercarbonat.

Der durch Destillation mit Wasserdampf gereinigte Pyrotritarsäureäthylester zeigte den von Harrow[1]) angegebenen Siedepunkt von 208° bei 756 mm Druck (214° Quecksilberfaden ganz im Dampf). Er besitzt den schon von Harrow beobachteten betäubenden Anisgeruch und verwandelt sich bei der Verseifung in die Pyrotritarsäure vom Schmelzpunkt 135°.

Wir ziehen aus dieser Umwandlung der Carbopyrotritaräthylestersäure in Pyrotritarsäure den Schluss, dass in der Estersäure vom Schmelzpunkt 83° dasjenige Carboxyl esterificirt ist, das sich in der Pyrotritarsäure vom Schmelzpunkt 135° wiederfindet.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 201, 151.

Carbopyrotritarsäuredimethylester $C_{10}H_{12}O_5$.

Zur Gewinnung dieses Esters erhitzten wir das neutrale Silbersalz der Carbopyrotritarsäure, das von Harrow[1]) und Knorr[2]) bereits beschrieben ist, mit überschüssigem Jodmethyl im Autoclaven auf 100°. Der Carbopyrotritarsäuredimethylester wurde durch Auslaugen mit absolutem Aether vom Jodsilber getrennt. Durch Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge wurde die ätherische Lösung von geringen Mengen Jod und Carbopyrotritarsäure befreit. Der Aether hinterliess den Carbopyrotritarsäuredimethylester als eine schneeweisse Krystallmasse.

Analyse:

	Ber. für $C_{10}H_{12}O_5$	Gefunden
C	56.6	56.77 pCt.
H	5.55	5.57 »

Der Ester siedet bei 756 mm Druck bei 258° (266° Quecksilberfaden ganz im Dampf) und erstarrt in der Vorlage sofort wieder krystallinisch. Er schmilzt bei 63—64°, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und ist sehr schwer löslich in Wasser, verdünnten Alkalien und verdünnten Säuren. Alkoholisches Kali verseift ihn leicht zu Carbopyrotritarsäure. Durch concentrirte Salzsäure wird er schon in der Kälte nach mehrstündigem Stehen in eine

Carbopyrotritarmethylestersäure $C_9H_{10}O_5$

vom Schmelzpunkt 129° übergeführt.

Man löst zu diesem Zweck den Dimethylester der Carbopyrotritarsäure in etwa dem 10fachen Gewicht rauchender Salzsäure auf und lässt die Lösung bei Zimmertemperatur stehen. Nach zwölfstündigem Stehen ist gewöhnlich die Methylestersäure in Form feiner Nädelchen abgeschieden.

Die Methylestersäure gleicht in ihren Eigenschaften vollständig der Aethylestersäure. Sie schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol nicht ganz scharf bei 129° und destillirt wie die Aethylestersäure unzersetzt.

	Ber. für $C_9H_{10}O_5$	Gefunden
C	54.54	54.55 pCt.
H	5.05	5.07 »

Auch hier konnte die Bildung einer isomeren Säure nicht beobachtet werden.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 201, 156.

[2]) Diese Berichte XVII, 2868.

Das Silbersalz der Carbopyrotritarmethylestersäure kann in derselben Weise, wie das der Aethylestersäure, gewonnen werden. Es gleicht derselben vollständig im Verhalten gegen Lösungsmittel und gegen die Einwirkung des Lichts.

Analyse:

	Ber. für $C_9H_9AgO_5$	Gefunden
Ag	35.4	35.4 pCt.

Bei der trockenen Destillation unter den oben beschriebenen Bedingungen liefert das Silbersalz mit guter Ausbeute den

Pyrotritarsäuremethylester $C_8H_{10}O_3$.

Derselbe wurde durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt. Er siedet bei 759 mm Druck bei 192° (198° Quecksilberfaden ganz im Dampf). Er erwies sich identisch mit dem zum Vergleich aus Pyrotritarsäure dargestellten Methylester und lieferte bei der Verseifung dementsprechend auch die Pyrotritarsäure vom Schmelzpunkt 135°.

Analyse:

	Ber. für $C_8H_{10}O_3$	Gefunden
C	62.3	62.2 pCt.
H	6.5	6.6 »

Auch die Carbopyrotritarmethylestersäure muss diesem Resultat entsprechend dasjenige Carboxyl esterificirt enthalten, welches sich in der Pyrotritarsäure wiederfindet. Es ist demnach in beiden Estersäuren dasselbe Carboxyl in Esterform vorhanden.

Carbopyrotritarsäuremethyläthylester $C_{11}H_{14}O_5$.

Dieser Doppelester wurde aus dem Silbersalz der Carbopyrotritaräthylestersäure durch Einwirkung von Jodmethyl, aus dem Silbersalz der Methylestersäure durch Einwirkung von Jodäthyl gewonnen. Wir verfuhren in beiden Fällen nach derselben Methode, die wir oben für die Gewinnung des Carbopyrotritarsäuredimethylesters beschrieben haben. Die Reactionsmasse wurde mit Aether geschüttelt und das Jodsilber abfiltrirt. Die ätherische Lösung wurde dann durch Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge von geringen Mengen Estersäure und vom gelösten Jod befreit und hinterliess den Doppelester als ein schweres Oel, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Die aus beiden Silbersalzen gewonnenen Präparate erwiesen sich als identisch. Sie destilliren beide constant bei 756 mm Druck bei 268° (bei 276.5° Quecksilberfaden ganz im Dampf).

Beide zeigen blaue Fluorescenz.

Im Verhalten gegen Lösungsmittel gleichen sie ganz dem Diäthyl- und Dimethylester der Carbopyrotritarsäure.

Analyse:

	Berechnet für $C_{11}H_{14}O_5$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	58.42	58.36	58.46 pCt.
H	6.19	6.33	6.24 »

Aus der Identität beider Präparate ergiebt sich bei Berücksichtigung der oben beschriebenen Resultate mit Sicherheit die Gleichwerthigkeit der beiden Carboxyle der Carbopyrotritarsäure, mithin die symmetrische Structur dieser Säure.

Verseifung des Carbopyrotritarsäuremethyläthylesters durch Salzsäure.

Ebenso wie der Dimethyl- und Diäthylester der Carbopyrotritarsäure verhält sich auch der Methyläthylester gegen Salzsäure. Wir benutzten zu den im Folgenden beschriebenen Versuchen den aus der Aethylestersäure vom Schmelzpunkt 83° gewonnenen Doppelester. Derselbe lieferte bei der Verseifung mit rauchender Salzsäure ein Gemenge zweier Estersäuren, die sich durch fractionirte Fällung mit Salzsäure aus alkalischer Lösung und durch sehr oft wiederholtes Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol trennen und reinigen liessen.

Analysen:

	Berechnet für Aethylestersäure $C_{10}H_{12}O_5$	Gefunden
C	56.60	56.4 pCt.
H	5.66	5.7 »

	Berechnet für Methylestersäure $C_9H_{10}O_5$	Gefunden
C	54.54	55.02 pCt.
H	5.05	5.41 »

Wir müssen sie nach ihren Schmelzpunkten und sonstigen Eigenschaften für identisch mit den beiden oben beschriebenen Estersäuren erklären.

Da die letzteren, wie oben gezeigt, die Estergruppen an demselben Carboxyl (an dem der Pyrotritarsäure) gebunden halten, die ersteren aber nach ihrer Entstehung aus dem Methyläthyldoppelester verschiedene Carboxyle esterificirt enthalten, so ergiebt sich daraus von neuem die Gleichwerthigkeit der Carboxyle in der Carbopyrotritarsäure.

Zum Ueberfluss wurden auch diese aus dem Methyläthylester gewonnenen Estersäuren auf dem oben beschriebenen Wege, nämlich durch Destillation der Silbersalze, in die Pyrotritarsäureester mit den Siedepunkten 208° (214° corrigirt) und 192° (198° corrigirt), und

durch Verseifung dieser Ester in ein und dieselbe Pyrotritarsäure vom Schmelzpunkt 135° verwandelt.

Nach Fittig's Interpretation der Carbopyrotritarsäure hätten hier zwei isomere Pyrotritarsäuren entstehen müssen.

Würzburg, im Januar 1889.

---

35. Ludwig Knorr: Ueber eine neue Reihe von Abkömmlingen des Diacetbernsteinsäureesters.

(Eingegangen am 14. Januar.)

Die Versuche zur Entscheidung der Frage, ob die Carbopyrotritarsäure symmetrische oder unsymmetrische Structur besitzt[1]), haben mich veranlasst, eine früher gemachte Beobachtung weiter zu verfolgen.

Bei dem Erhitzen[2]) des Diacetbernsteinsäureesters für sich habe ich früher eine Säure von der Zusammensetzung $C_{10}H_{12}O_5$ gewonnen, deren Schmelzpunkt bei 110°, also circa 27° höher gefunden wurde, als derjenige der gleich zusammengesetzten und in den Eigenschaften recht ähnlichen Carbopyrotritarestersäure.

Die Möglichkeit, dass diese Substanz die isomere Carbopyrotritarestersäure darstellt, deren Existenz die Fittig'sche Carbopyrotritarsäureformel voraussehen lässt, veranlasste mich zum genauen Studium dieser früher nicht näher untersuchten Substanz[3]). Es hat sich dabei herausgestellt, dass dieselbe in der That mit der Carbopyrotritarestersäure isomer ist, aber einer ganz anderen Reihe angehört, die in gar keiner Beziehung zur Carbopyrotritarsäure steht.

Bei der Verseifung der Verbindung wurde eine einbasische Säure $C_8H_8O_5$ erhalten, welche sich durch ihre Eigenschaften scharf von der isomeren Carbopyrotritarsäure[4]) unterscheidet.

---

[1]) Siehe die beiden vorhergehenden Mittheilungen.

[2]) Diese Berichte XVII, 2864.

[3]) Ich musste es damals unentschieden lassen, ob diese Substanz durch Carbopyrotritarsäure verunreinigte Carbopyrotritarestersäure oder eine damit isomere Säure darstellt.

[4]) Bei dem Vergleich beider Säuren habe ich beobachtet, dass die Carbo-

Ich werde die Säure vorläufig, bis die Aufklärung ihrer Constitution eine rationelle Bezeichnungsweise gestattet, als Isocarbopyrotritarsäure bezeichnen.

Isocarbopyrotritarsäureester.

Wird reiner Diacetbernsteinsäureester im Oelbad auf 170—190° erhitzt, so destillirt die der Gleichung

$$C_{12}H_{18}O_6 = C_{10}H_{12}O_5 + C_2H_6O$$

ziemlich genau entsprechende Menge reinen Alkohols ab und es bleibt nach der Beendigung der Alkoholentwickelung der Isocarbopyrotritarsäureester als ein helles Oel im Destillirkolben zurück, das beim Abkühlen zu einer weissen aus feinen Nadeln bestehenden Krystallmasse erstarrt. Die Krystalle sind stets mit einer geringen Menge eines stark anisartig riechenden Oeles durchtränkt, das sich als ein Gemenge von Carbopyrotritarsäurediäthylester und Pyrotritarsäureäthylester herausgestellt hat.

Die Trennung des Isocarbopyrotritarsäureesters von dem Oel gelingt am besten nach folgendem Verfahren:

Durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge wird die Krystallmasse möglichst rasch in Lösung gebracht. Es kann dann das in Alkali unlösliche Oel durch Ausschütteln mit Aether leicht entfernt werden.

Aus der alkalischen Lösung wird durch verdünnte Salzsäure oder durch Einleiten von Kohlensäure der Ester als krystallinischer Niederschlag gefällt. Nach dem Trocknen auf Thon reinigt man ihn am besten durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol.

Die Ausbeute an Isocarbopyrotritarsäureester ist bei Anwendung ganz reinen Diacetbernsteinsäureesters[1]) und sorgfältig geleitetem Erhitzen eine sehr gute, sie beträgt über 80 pCt. der theoretischen Menge.

Wendet man rohen Diacetbernsteinsäureester an, so wird viel weniger Isocarbopyrotritarsäureester gewonnen und es bilden sich oft beträchtliche Mengen des oben genannten öligen Nebenproductes.

---

pyrotritarsäure aus heissem Wasser bei langsamer Abkühlung mit $^1/_2$ Molekül Wasser krystallisirt

Berechnet für $C_8H_8O_5 + {}^1/_2$ aq		Gefunden I.	II.	III.
H_2O	4.7	4.7	4.7	4.8 pCt.

und ein sehr charakteristisches, schwerlösliches, saures Kalisalz bildet, das aus der Lösung des neutralen Salzes durch unvollständigen Säurezusatz ausgefällt wird und gut aus Wasser umkrystallisirt werden kann.

Ber. für $C_8H_7O_5K$		Gefunden
K	17.6	17.4 pCt.

[1]) Man reinigt den Diacetbernsteinsäureester am besten durch Umkrystallisiren aus Eisessig.

Dieses konnte durch fractionirte Destillation leicht in zwei Fractionen, eine stark riechende von 208 — 210° siedende und eine geruchlose bei 274 — 276° siedende Fraction zerlegt werden, welche durch Analyse, Siedepunkt und Verseifung leicht als Pyrotritarsäureester und Carbopyrotritarsäurediäthylester identificirt wurden.

Der reine Isocarbopyrotritarsäureester schmilzt bei 110° und destillirt bei 15 mm Druck bei 280° circa unzersetzt über. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck erleidet er eine geringe Zersetzung.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{12}O_5$
C	56.58	56.60 pCt.
H	5.80	5.66 »

Der Ester ist sehr schwer löslich in Wasser und verdünnten Säuren. Aus heissem Wasser krystallisirt er in feinen Nadeln; mit Wasserdämpfen destillirt er, allerdings langsam, über. Er löst sich leicht in Alkalien, Soda und Ammoniak, wird aber aus der alkalischen Lösung durch Kohlensäure gefällt, scheint also seinen sauren Charakter einer Hydroxyl- oder Methylengruppe zu verdanken.

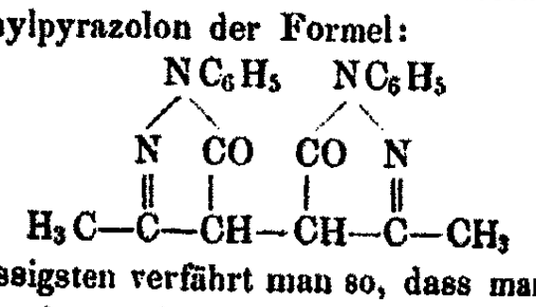
Auf Zusatz von concentrirter Natronlauge zur alkalischen Lösung scheidet sich ein charakteristisches Natriumsalz des Esters ab.

In Aether, Chloroform und heissem Alkohol löst sich der Ester leicht auf und krystallisirt aus letzterem Lösungsmittel in hübschen Nadeln aus.

Er besitzt stark reducirende Eigenschaften, sein Silber und Goldsalz zersetzen sich schon in der Kälte unter Abscheidung der Metalle, Eisenchlorid ruft zu der alkoholischen Lösung des Esters gefügt eine schöne blaue Eärbung hervor.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Isocarbopyrotritarsäureester.

Lässt man Phenylhydrazin direct oder in alkoholischer oder essigsaurer Lösung in der Kälte oder Wärme auf den Ester einwirken, immer entsteht eine von mir früher bereits beschriebene[1]) Substanz des Bisphenylmethylpyrazolon der Formel:



Am zweckmässigsten verfährt man so, dass man zur alkoholischen Lösung des Esters eine essigsaure Lösung des Phenylhydrazins hinzufügt. Die klare Mischung scheidet beim längeren Stehen in der

[1]) Ann. Chem. Pharm. 238, 170.

Kälte, rascher beim Erwärmen eine reichliche Krystallisation des Bis-phenylmethylpyrazolons ab, das durch seine Krystallform, die Löslichkeit in Alkali, die Oxydation zum Pyrazolblau u. s. w. leicht identificirt werden kann.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{18}N_4O_2$
C	69.37	69.36 pCt.
H	5.39	5.20 »
N	16.44	16.18 »

Die Bildung des Bis-pyrazolons aus dem Ester verläuft nach der Gleichung:

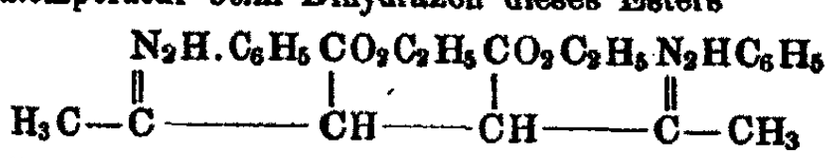
$$C_{10}H_{12}O_5 + 2\,C_6H_8N_2 = C_{20}H_{18}N_4O_2 + C_2H_6O + 2\,H_2O.$$

Aus der alkoholisch essigsauren Mutterlauge des Bis-phenylmethylpyrazolons scheidet sich gewöhnlich beim längeren Stehen noch ein zweiter Körper kystallinisch ab, der sich durch seine Unlöslichkeit in Alkali und den Schmelzpunkt 220° scharf vom Bis-phenylmethylpyrazolon unterscheidet und ein complicirtes Pyrazolderivat zu sein scheint, da er, mit Natrium und Alkohol behandelt, ein Reductionsproduct entstehen lässt, das die bekannte Pyrazolinreaction [1]) zeigt.

Die Ergebnisse der Analyse lassen die Zusammensetzung der Verbindung nicht sicher erkennen. Es scheint, dass die Verbindung durch Condensation von einem Molekül Ester mit zwei Molekülen Phenylhydrazin unter Austritt von zwei oder drei Molekülen Wasser gebildet wird.

Eine nähere Untersuchung dieser für die Constitutionsfrage des Esters sehr wichtigen Verbindung musste leider aus Mangel an Material bis jetzt unterbleiben.

Besonders bemerkenswerth scheint mir die leichte Bildung des Bis-phenylmethylpyrazolons aus dem Ester bei Zimmertemperatur zu sein, da die Condensation des Diacetbernsteinsäureesters und Phenylhydrazins, wie ich mit Herrn Bülow [2]) nachgewiesen habe, selbst bei Wasserbadtemperatur beim Dihydrazon dieses Esters



stehen bleibt und keine Spur des Bis-phenylmethylpyrazolons liefert. Erst beim Schmelzpunkt 208—209° spaltet das Dihydrazon Alkohol ab und geht dabei ins Bis-pyrazolon über.

Einwirkung von Hydroxylamin auf den Isocarbopyrotritersäureester.

Erwärmt man den Isocarbopyrotritarsäureester mit Hydroxylamin in essigsaurer Lösung auf dem Wasserbad, so färbt sich die Lösung

[1]) Ann. Chem. Pharm. 238, 200 Anm.

[2]) Diese Berichte XVII, 2059.

gelbroth und lässt nach dem Abkühlen auf Wasserzusatz oder beim Reiben mit dem Glasstab eine Substanz ausfallen, die aus Alkohol in haarfeinen Nadeln krystallisirt, sauren Charakter besitzt und bei circa 190° verpufft.

Diese Substanz ist von mir [1]) früher bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf den Diacetbernsteinsäureester als Nebenproduct bei der Darstellung des Dimethyloxypyrroldicarbonsäureesters erhalten worden.

Ich fand damals den Stickstoffgehalt derselben zu 14.2 und 14.3 pCt. und unterliess es, eine Vermuthung über die Constitution derselben auszusprechen, da ich die Substanz nur flüchtig untersuchen konnte.

Gleichzeitig beschrieb Münchmeyer [2]) dieselbe Substanz als das normale Dioxim des Diacetbernsteinsäureesters, welches 9.7 pCt. Stickstoff verlangt.

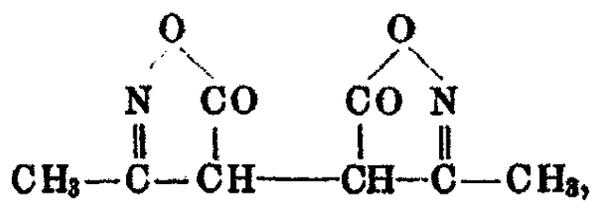
Er belegte seine Auffassung durch die Analyse der Säure und ihres Bleisalzes.

Seine Angaben sind kürzlich von V. Meyer [3]) widerrufen worden, welcher meine analytischen Resultate bestätigte, aber die Constitution der Verbindung auch nicht enträthseln konnte.

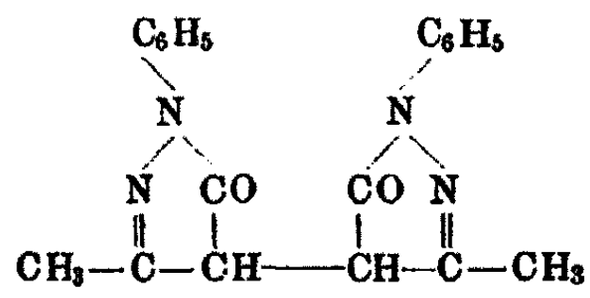
Die nähere Untersuchung der Säure hat mich zu der Anschauung geführt, dass die Einwirkung von Hydroxylamin auf den Ester ganz analog derjenigen des Phenylhydrazins zu deuten ist, demnach nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{12}O_5 + 2NH_2OH = C_8H_8N_2O_4 + C_2H_6O + 2H_2O$$

verläuft und zu dem Bis-phenylmethylisoxazolon [4]) führt:



das dem Bis-phenylmethylpyrazolon:



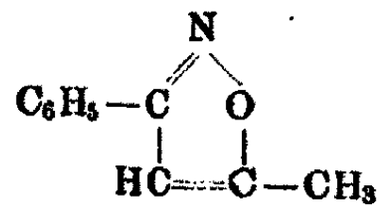
entspricht.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 236, 298.
[2]) Diese Berichte XIX, 1849.
[3]) Diese Berichte XXI, 1361.
[4]) Siehe Nomenclatur von A. Hantzsch, Ann. Chem. Pharm. 249, 4.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_8N_2O_4$
C	49.38	48.98 pCt.
H	4.17	4.08 »
N	14.36	14.28 »

Der Körper erscheint demnach als ein Verwandter der von Claisen und Lowman[1]) aus Benzoylaceton und Hydroxylamin gewonnenen und als Phenylmethylmonazol bezeichneten Verbindung:



Seine leichte Entstehung aus dem Diacetbernsteinsäureester macht es in hohem Grade wahrscheinlich, dass das einfache Phenylmethylisoxazolon, das dem Phenylmethylpyrazolon entspricht, aus dem Isonitrosobuttersäureester Westenberger's[2]) gewonnen werden kann.

Diesbezügliche Versuche habe ich unterlassen, um nicht das Arbeitsgebiet der HH. Claisen und Lowman zu berühren.

Isocarbopyrotritarsäure.

Diese Säure wird aus ihrem Ester nur bei der Verseifung mit concentrirtem Alkali in guter Ausbeute gewonnen.

Folgendes Verfahren lieferte mir zwischen 80—90 pCt. der theoretischen Menge:

Ein Theil des Esters wird mit 8 Theilen 20procentiger Natronlauge übergossen. Es bildet sich ein dicker Brei des charakteristischen, in Alkali unlöslichen Natriumsalzes des Esters, welches sich beim Erwärmen rasch auflöst.

Die Lösung wird nun 5—10 Minuten lang gekocht, wobei reichlich Alkohol abdestillirt. Das Ende der Verseifung giebt sich dadurch zu erkennen, dass eine Probe der alkalischen Lösung beim Abkühlen kein Natriumsalz, beim Sättigen mit Kohlensäure keinen Ester mehr abscheidet.

Die mit Eis gekühlte Lösung wird in verdünnte Schwefelsäure (1:4) eingegossen. Es fällt dabei die Isocarbopyrotritarsäure als dicker Niederschlag aus, der zweckmässig auf Thon getrocknet wird.

Durch Umkrystallisiren aus Essigsäure oder verdünntem Alkohol wird die Säure analysenrein erhalten:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_8O_5$
C	52.17	52.15 pCt.
H	4.25	4.35 »

[1]) Diese Berichte XXI, 1149.
[2]) Diese Berichte XVI, 2996.

Die Isocarbopyrotritarsäure zeigt bei langsamem Erhitzen den Zersetzungspunkt 200°, bei raschem Erhitzen zerfällt sie bei 209° unter Abgabe von Kohlensäure und Hinterlassung eines erstarrendes Oeles.

Bei einem quantitativen Versuch zeigte sich, dass annähernd die der Gleichung

$$C_8H_8O_5 = CO_2 + C_7H_8O_3$$

entsprechende Menge Kohlensäure abgespalten wird.

Die Isocarbopyrotritarsäure besitzt dieselben stark reducirenden Eigenschaften wie ihr Ester.

Ihre wässerige Lösung scheidet aus Silbernitratlösung metallisches Silber, aus Goldchloridlösung Gold, aus Kupferacetatlösung ein Kupfersalz aus, das schon in der Kälte unter Abscheidung von Kupferoxydul zerfällt; Quecksilberchloridlösung wird durch die Säure in der Wärme zu Calomel reducirt.

Barytsalz der Isocarbopyrotritarsäure.

Isocarbopyrotritarsäure wurde in überschüssigem Baryumhydroxyd warm gelöst, der Barytüberschuss durch Kohlensäure ausgefällt und das Baryumcarbonat nach dem Aufkochen abfiltrirt.

Aus dem Filtrat schied sich bei längerem Stehen das Barytsalz der Säure in feinen Krystallaggregaten aus. Es besitzt die Zusammensetzung:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_7O_5 . \frac{Ba}{2} + H_2O$
H_2O	6.67	6.7 pCt.[1])
Ba	25.37	25.41 »

Besonders charakteristisch ist das

Verhalten der Isocarbopyrotritarsäure beim Erhitzen mit Wasser.

Während die Isocarbopyrotritarsäure, wie schon aus der Darstellungsmethode hervorgeht und wie es durch einen besonderen Versuch erwiesen wurde, ziemlich beständig ist gegen starke kochende Alkalien, wird sie dagegen beim Kochen mit Wasser rasch zersetzt und nach der Gleichung:

$$C_8H_8O_5 + H_2O = 2CO_2 + C_8H_{10}O_2$$

ziemlich glatt in Acetonylaceton verwandelt.

---

[1]) Beim Erhitzen des Salzes auf 100—110° wurde dieser Verlust von 6.7 pCt. beobachtet. Beim weiteren Erhitzen auf 110—120° verlor das Salz abermals an Gewicht, es machte sich aber gleichzeitig durch den Geruch eine Zersetzung bemerkbar.

Löst man die Säure in heissem Wasser auf und kühlt ihre Lösung wieder rasch ab, so krystallisirt sie zum grössten Theil in zarten Kryställchen wieder aus.

Lässt man die Lösung dagegen langsam erkalten, so kommt nur noch ein kleiner Theil in derben Krystallen heraus und die Lösung enthält bereits reichliche Mengen Acetonylaceton. Kocht man die Lösung der Säure längere Zeit, so wird dieselbe vollständig zersetzt. Es entweicht nahezu die der obigen Gleichung entsprechende Kohlensäuremenge und mit den Wasserdämpfen destillirt Acetonylaceton in die Vorlage über.

Am bequemsten gewinnt man dieses Keton aus der Säure, indem man die letztere mit circa der fünffachen Menge Wasser im Rohr eine Stunde auf 110—120° erhitzt.

Die resultirende klare Lösung scheidet mit geglühtem Kaliumcarbonat gesättigt das Acetonylaceton als Oel ab.

Die Identität des Ketons mit Paal's[1]) Acetonylaceton wurde durch eine Analyse, durch die Ueberführung in $\alpha\alpha_1$-Dimethylpyrrol, die Bestimmung des Siedepunkts und den Vergleich des Dihydrazons bestätigt.

Durch dieses Verhalten der Säure erklärt es sich, dass bei der Verseifung des Isocarbopyrotritarsäureesters durch verdünnte Natronlauge schlechte Ausbeuten an Isocarbopyrotritarsäure erzielt wurden.

Wendet man zur Verseifung ganz verdünnte (etwa zweiprocentige) Natronlauge in geringem Ueberschuss an, so wird überhaupt keine Isocarbopyrotritarsäure, sondern lediglich Acetonylaceton erhalten.

Verhalten der Isocarbopyrotritarsäure bei der Destillation.

Erhitzt man die Isocarbopyrotritarsäure über ihren Schmelzpunkt, so spaltet sie reichlich Kohlensäure ab und verwandelt sich in ein dickes Oel, das bei 135 mm Druck bei 174° (Quecksilberfaden ganz in Dampf) destillirt und in der Vorlage zu einer farblosen Krystallmasse erstarrt.

Die Menge der abgegebenen Kohlensäure entspricht annähernd einem Molekül.

Die Zusammensetzung des Destillates weist auf die Formel $C_7H_8O_3$ hin.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_8O_3$
C	58.97	60.0 pCt.
H	5.72	5.71 »

[1]) Diese Berichte XVIII, 58.

Die Zersetzung verläuft daher in der Hauptsache nach der Gleichung:

$$C_8H_8O_5 = C_7H_8O_3 + CO_2.$$

Bei näherer Untersuchung zeigt sich aber, dass das Destillat keine einheitliche Substanz, sondern ein Gemenge zweier Verbindungen darstellt, die sich in der empirischen Zusammensetzung sehr nahe stehen.

Dieselben werden am besten durch Auslaugen des Destillates mit Aether getrennt.

Die eine Verbindung ist sehr schwer löslich in Aether. Sie schmilzt bei 175°, besitzt sauren Charakter, ist auch schwer löslich in Wasser und Alkohol und den meisten übrigen Lösungsmitteln und gab bei der Analyse die folgenden Resultate:

	Gefunden I.	Gefunden II.
C	58.92	58.72 pCt.
H	5.60	5.44 »

Sie entsteht bei der Destillation der Isocarbopyrotritarsäure als Nebenproduct in geringer Menge.

Die in überwiegender Menge gebildete zweite Verbindung ist in Aether und Alkohol ziemlich leicht löslich. Sie löst sich in Wasser mit saurer Reaction und krystallisirt aus Aether in centimeterlangen Prismen, die bei ca. 60° schmelzen und beim Trocknen im Exsiccator zu einem gelben Harz zerfliessen. Diese unangenehme Eigenschaft hat die weitere Untersuchung bis jetzt verhindert.

Die beiden Substanzen vereinigen sich ebenso wie die Isocarbopyrotritarsäure mit Phenylhydrazin zu Verbindungen von schlechten Eigenschaften, deren Zusammensetzung noch nicht mit Sicherheit ermittelt werden konnte.

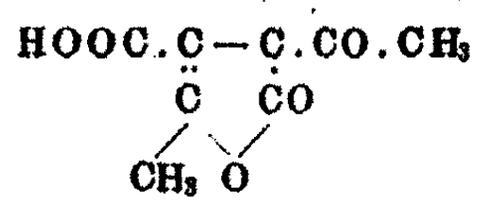
Das bis jetzt vorliegende experimentelle Material lässt die Constitution der beschriebenen Verbindungen noch nicht mit Sicherheit erkennen.

Es scheint mir höchst wahrscheinlich, dass die Bildung des Isocarbopyrotritarsäureesters aus dem Diacetbernsteinsäureester ein Analogon darstellt zur Bildung des Ketolactonsäureesters[1]) aus dem Acetyläthylbernsteinsäureester und der Wolff'schen Angelicalactone[2]) aus der Lävulinsäure.

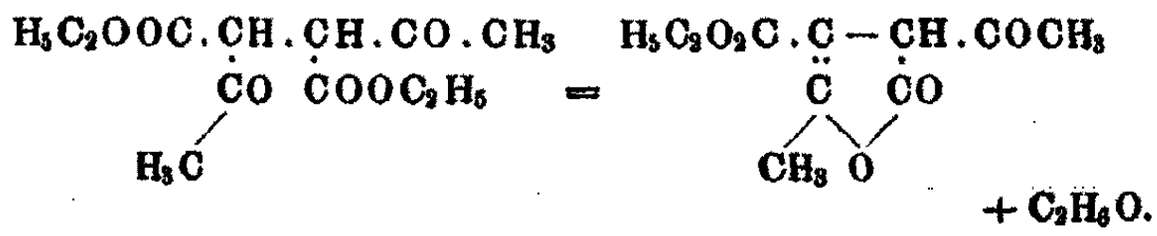
---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 216, 45.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 229, 249.

Die Isocarbopyrotritarsäure müsste man demnach der Anschauung von Fittig, Young und Wolff folgend als Angelicalactonmethylketoncarbonsäure



bezeichnen, und die Bildung ihres Esters aus dem Diacetbernsteinsäureester würde durch folgende Formelbilder interpretirt:



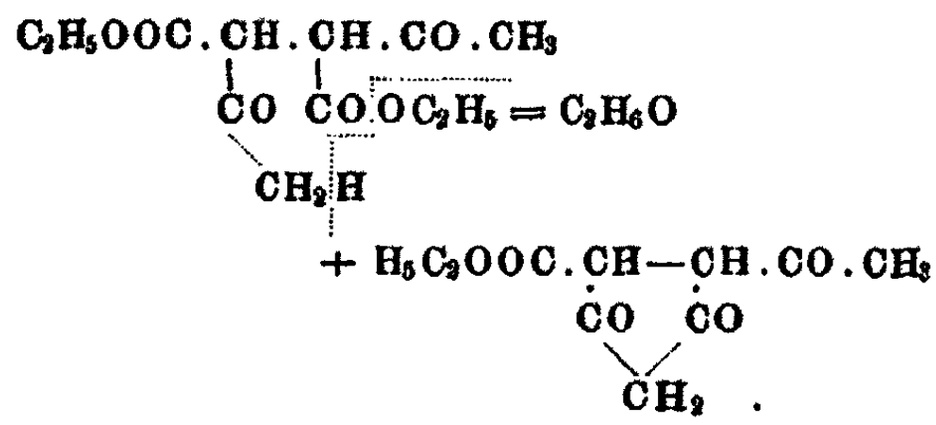
$+ C_2H_6O.$

Dieser Auffassung steht indessen ein gewichtiges Bedenken entgegen.

Es scheint mir ganz unmöglich, dass eine derartige Lactonsäure das oben geschilderte Verhalten der Isocarbopyrotritarsäure gegen Alkalien zeigen kann.

Ich glaube deshalb darauf aufmerksam machen zu müssen, dass man die Isocarbopyrotritarsäure sehr wohl auch als Pentamethylenderivat auffassen kann.

Man müsste sich die Bildung ihres Esters aus dem Diacetbernsteinsäureester dann so erklären, dass die Carbäthoxylgruppe des Diacetbernsteinsäureesters unter Alkoholabspaltung condensirend in eine Methylgruppe eingreift entsprechend folgendem Schema:



Ich hoffe diese Frage durch die eingehende experimentelle Untersuchung der Destillationsproducte der Isocarbopyrotritarsäure entscheiden zu können.

Wichtige Gesichtspunkte zur Beurtheilung der Frage hoffe ich auch durch das Studium der Wolff'schen Angelicalactone und durch die Untersuchung einer neuen mit der Ketolactonsäure homologen

Säure beizubringen, welche ich aus dem Acetylbernsteinsäureester darstellen konnte[1]).

Meinem Assistenten Hrn. Max Scheidt spreche ich auch an dieser Stelle für seine werthvolle Unterstützung meinen besten Dank aus.

Würzburg, Januar 1889.

---

36. Ludwig Knorr: Verseifungsproducte des Diacetbernsteinsäureesters: Acetonylaceton und Diacetbernsteinsäure.

(Eingegangen am 14. Januar.)

Die in der vorhergehenden Mittheilung beschriebene Isocarbopyrotritarsäure ist ein Anhydrid der noch unbekannten Diacetbernsteinsäure. Es war mir sehr wahrscheinlich, dass bei der auffallend leichten Umwandlung der Isocarbopyrotritarsäure in Acetonylaceton in der ersten Phase der Reaction die Diacetbernsteinsäure entsteht, die dann wohl analog der leichten Spaltung der Acetessigsäure in zwei Moleküle Kohlensäure und Acetonylaceton zerfallen konnte.

Da sich für die Beurtheilung der Reactionen der Isocarbopyrotritarsäure wichtige Gesichtspunkte aus der Kenntniss der Diacetbernsteinsäure ergeben mussten, so versuchte ich die Darstellung dieser interessanten Säure aus dem Diacetbernsteinsäureester.

Die Methode von Ceresole[2]) führt hier nicht zum Ziel.

Bei der Verseifung mit ganz verdünntem Alkali spaltet sich der Diacetbernsteinsäureester glatt in Alkohol, Kohlensäure und Acetonylaceton nach der Gleichung:

$$C_{12}H_{18}O_6 + 2\,H_2O = 2\,C_2H_6O + 2\,CO_2 + C_6H_{10}O_2.$$

Es lässt sich so das bisher schwer zugängliche Acetonylaceton in bequemer und ergiebiger Weise[3]) darstellen. Dagegen führte die

---

[1]) Diese Säure entsteht ähnlich der Ketolactonsäure bei der Verseifung des langsam destillirten Acetylbernsteinsäureesters durch Säuren.

Sie besitzt die Formel $C_6H_6O_4$

	Berechnet	Gefunden
C	50.7	50.6 pCt.
H	4.2	4.3 »

und den Schmelzpunkt 178°.

[2]) Diese Berichte XV, 1326, 1871.

[3]) Auch beim Erhitzen des Diacetbernsteinsäureesters mit Wasser auf 160° entsteht Acetonylaceton in guter Ausbeute.

Verseifung des Diacetbernsteinsäureesters mit überschüssiger starker Natronlauge zur Gewinnung der Diacetbernsteinsäure.

Dieselbe hat sich beständiger erwiesen, als man es von ihr, als von einer Di-acetessigsäure hätte erwarten sollen.

Sie zersetzt sich erst bei ca. 160° unter Kohlensäureentwicklung und kann mit Wasser ohne Veränderung gekocht werden.

Es scheint mir sehr wahrscheinlich, dass die Diacetbernsteinsäure ebenso wie die Acetondicarbonsäure die relative Beständigkeit ihrer symmetrischen Structur verdankt.

Darstellung des Acetonylacetons aus dem Diacetbernsteinsäureester.

Das Verfahren zur Gewinnung des Acetonylacetons aus dem Diacetbernsteinsäureester ist ungemein einfach:

Der Diacetbernsteinsäureester wird in etwas mehr als der berechneten Menge dreiprocentiger Natronlauge durch Umschütteln gelöst und die Lösung bei Zimmertemperatur einige Tage sich selbst überlassen.

Die Reaction ist beendet, wenn aus einer Probe der alkalischen Lösung durch verdünnte Salzsäure oder durch Kohlensäure kein Diacetbernsteinsäureester mehr ausgefällt wird.

Man sättigt dann die alkalische Lösung direct mit geglühtem Kaliumcarbonat, wobei sich das Acetonylaceton allmählich als ölige Schicht auf der Mutterlauge abscheidet.

Dasselbe wird zweckmässig durch Ausschütteln mit Aether [1]) von der Salzlösung getrennt und durch Destillation gereinigt.

Aus 15 g Diacetbernsteinsäureester konnten bei einem Versuch 5.5 g des destillirten Ketons das ist 83 pCt. der Theorie erhalten werden.

Durch diese Methode ist das Acetonylaceton, das bisher auf dem von Paal aufgefundenen Wege in grösserer Menge sehr schwer zu beschaffen war [2]), ein leicht zugänglicher Körper geworden.

Das reine Diketon siedet bei 754 mm Druck bei 194° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) und besitzt das

specifische Gewicht 0.9955 bezogen auf Wasser von 11.6°
» » 0.9945 » » » » 19.1°.

Die Reinheit des für diese Bestimmungen angewandten Präparates wurde durch die Analyse bestätigt.

---

[1]) Es ist zweckmässig bei wiederholtem Ausschütteln mit Aether stets den abdestillirten Aether wieder zu verwenden, da das Acetonylaceton mit den Aetherdämpfen in nicht unbeträchtlicher Menge übergeht.

[2]) Diese Berichte XVIII, 58.

	Ber. für $C_8H_{10}O_2$	Gefunden
C	63.15	63.12 pCt.
H	8.77	8.79 »

Paal hat durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Acetonylaceton das Diphenylhydrazon vom Schmelzpunkt 120° dargestellt.

Dasselbe fällt als ein erstarrendes Oel aus, wenn man zur wässrigen Lösung des Ketons eine Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin im Ueberschuss zufügt.

Die Bildung des Diphenylhydrazons kann zweckmässig als empfindliche Reaction zum Nachweis kleiner Mengen des Diketons dienen.

Das Acetonylaceton kann indessen ebenso wie der Diacetbernsteinsäureester [1]) auch mit einem Molekül Phenylhydrazin in Reaction treten im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_{10}O_2 + C_6H_8N_2 = 2H_2O + C_{12}H_{14}N_2.$$

Erhitzt man die essigsaure Lösung äquivalenter Mengen beider Körper zum Kochen, so fällt auf Wasserzusatz ein erstarrendes Oel, das sich leicht von der Mutterlauge, nach dem Uebersättigen derselben mit Alkali, durch Destillation mit Wasserdampf trennen lässt.

Man erhält so eine schon im Kühlrohr erstarrende Masse, die bei 90—92° schmilzt, bei ca. 270° siedet und alle Eigenschaften des früher von mir beschriebenen [2]) Phenylamidodimethylpyrrols besitzt.

	Berechnet	Gefunden
N	15.05	14.86 pCt.

Darstellung der Diacetbernsteinsäure aus dem Diacetbernsteinsäureester.

Zur Gewinnung der Diacetbernsteinsäure empfiehlt sich folgendes Verfahren:

4 Theile Diacetbernsteinsäureester werden mit 5 Theilen Natronlauge in 25procentiger Lösung bei Zimmertemperatur verseift.

Die Verseifung nimmt bei grösseren Mengen mindestens acht Tage in Anspruch.

Sie ist beendet, wenn Kohlensäure aus einer Probe der Lösung keinen Diacetbernsteinsäureester mehr abscheidet.

Die Lösung besitzt nach beendeter Verseifung eine hellgelbrothe Farbe; sie entwickelt beim Ansäuern keine Kohlensäure und liefert mit Kaliumcarbonat gesättigt kein Acetonylaceton. Sie wird zur

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 236, 294.
Diese Berichte XVIII, 304, 308.

[2]) Diese Berichte XVIII, 1568. In dieser Notiz findet sich durch einen Druckfehler der Siedepunkt der Verbindung um 100° zu niedrig angegeben.

Gewinnung der Diacetbernsteinsäure 10—15 Mal mit etwa dem gleichen Volumen Aether ausgeschüttelt.

Aus 40 g Diacetbernsteinsäureester wurden so 27 g eines dicken sauren Oeles gewonnen, das die Diacetbernsteinsäure enthält.

Die ersten Aetherauszüge enthalten gewöhnlich Spuren von unverseiftem Diacetbernsteinsäureester, Alkohol und eine Substanz in geringer Menge, die die reducirenden Eigenschaften der Isocarbopyrotritarsäure zeigt und wohl einer Verunreinigung des Diacetbernsteinsäureesters ihre Entstehung verdankt.

Die späteren Aetherauszüge sind frei von diesen Substanzen, zeigen aber die Eisenchloridreaction der Acetessigsäure — welche die reine Diacetbernsteinsäure nicht giebt.

Nach den Ergebnissen der Analyse dürfte die rohe ölige Säure höchstens 70—80 pCt. reiner Diacetbernsteinsäure enthalten.

Die rohe Säure spaltet beim Erhitzen lebhaft Kohlensäure ab. Ebenso entwickelt ihre stark saure wässrige Lösung beim Kochen Kohlensäure.

Trocknet man die ölige Säure im Vacuum, so beginnt sie sehr bald zu krystallisiren.

Es scheiden sich erst kleine Nadelbüschel ab und nach und nach erstarrt die ganze Masse zu einem dicken Krystallbrei.

Durch Waschen mit Aether lassen sich die Krystalle leicht von dem Oel trennen in das sie eingebettet sind. Sie zeigen aus Aether umkrystallisirt den Zersetzungspunkt ca. 160° und die Zusammensetzung der Diacetbernsteinsäure:

	Ber. für $C_8H_{10}O_6$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	47.52	47.39	47.48 pCt.
H	4.95	5.08	4.74 »

Die reine Diacetbernsteinsäure giebt keine Reaction mit Eisenchlorid. Sie besitzt keine reducirenden Eigenschaften wie die Isocarbopyrotritarsäure:

Sie ist löslich in Alkohol und Wasser, schwer löslich in Aether.

Beim Kochen ihrer wässrigen Lösung bleibt sie unverändert, dagegen spaltet sie beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 140—160° Kohlensäure ab.

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt verliert sie Wasser und Kohlensäure und liefert ein sauer reagirendes Oel, dessen Geruch an die Angelicalactone aus der Lävulinsäure erinnert.

Die Menge der beim Erhitzen entweichenden Kohlensäure deutet darauf hin, dass nur ein Molekül Kohlensäure aus der Diacetbernsteinsäure abgespalten wird.

Beim Kochen der Säure [1]) mit Ammoniak bildet sich ein Pyrrolderivat, das leicht durch die Fichtenspahnreaction nachgewiesen werden konnte.

Beim Erwärmen mit Salzsäure auf dem Wasserbade verwandelt sich die Diacetbernsteinsäure [1]) in Carbopyrotritarsäure.

Sättigt man die wässrige Lösung der Diacetbernsteinsäure mit Baryumcarbonat und fügt dann zur Lösung des Barytsalzes nach und nach kleine Mengen Alkohol, so krystallisirt das Barytsalz der Diacetbernsteinsäure aus, das im Vacuum getrocknet nahe auf die Formel $C_8H_8BaO_6$ stimmende Zahlen gab:

Ber. für $C_8H_8BaO_6$		Gefunden
Ba	40.6	41.34 pCt.

Die Untersuchung der Diacetbernsteinsäure wird fortgesetzt.

Auch bei dieser Untersuchung erfreute ich mich der werthvollen Unterstützung des Hrn. Max Scheidt, dem ich dafür auch an dieser Stelle besten Dank sage.

---

37. L. Knorr und H. Laubmann: Ueber das Verhalten der Pyrazole und Pyrazoline.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 14. Januar.)

In unserer ersten Mittheilung haben wir einige Substitutionsproducte des 1. 3. 5-Triphenylpyrazols und des 1. 3. 5-Triphenylpyrazolins beschrieben. Wir haben ferner gezeigt, dass das letztere Pyrazolin sich bei der vorsichtigen Behandlung mit salpetriger Säure oder Salpetersäure in das Pyrazol zurückverwandeln lässt.

Die Reduction von Pyrazolinen zu Pyrazolidinen [2]) ist uns nicht gelungen, dagegen konnten wir aus dem Jodmethylate des Triphenylpyrazols durch Reduction mit Natrium und Alkohol eine Verbindung von der Zusammensetzung eines Triphenylmethylpyrazolidins gewinnen.

---

[1]) Beide Reactionen wurden mit roher Säure ausgeführt.

[2]) Siehe Nomenclatur, Ann. Chem. Pharm. 238, 144. Um Missverständnisse zu vermeiden, wollen wir die früher vorgeschlagene Abkürzung von Pyrazolidin in Pyrazin in der Folge nicht mehr gebrauchen, da der Name Pyrazin seither von Wolff (B. B. XX, 433) auch zur Bezeichnung einer anderen Körperklasse, der Aldine V. Meyer's (B. B. XX, 19) vorgeschlagen worden ist.

Wir haben seither die Nitrirung der Pyrazole und das Verhalten derselben bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat näher studirt.

Es hat sich dabei herausgestellt, dass sich ähnlich wie bei den Pyridinhomologen die den Pyrazolkern substituirenden Methyle durch Permanganat successive zu Carboxylen oxydiren lassen.

Da die Pyrazolbasen selbst wegen ihrer Unlöslichkeit in Wasser von alkalischer Permanganatlösung ausserordentlich langsam angegriffen werden, so haben wir einige der von dem einen von uns früher synthetisch gewonnenen Pyrazolcarbonsäuren zu unseren Oxydationsversuchen benutzt.

Die 1. 3-Diphenyl-5-methylpyrazol-4-carbonsäure (gewonnen aus Benzoylacetessigester[1])) konnten wir zu der 1. 3-Diphenylpyrazol-4. 5-dicarbonsäure oxydiren, welche beim Erhitzen unter Kohlendioxydabspaltung glatt in das entsprechende Diphenylpyrazol übergeht.

Aus der 1-Phenyl-3. 5-dimethylpyrazol-4-carbonsäure, welche sich aus Aethyliden- oder Acetylacetessigester[2]) gewinnen lässt, konnten wir zunächst eine 1-Phenyl-5-methylpyrazol-3. 4-dicarbonsäure und aus dieser durch weitere Oxydation die 1-Phenylpyrazol-3. 4. 5-tricarbonsäure gewinnen. Erstere liefert bei der Destillation das 1-Phenyl-5-methylpyrazol, letztere spaltet bei rascher Destillation nur zwei Moleküle Kohlendioxyd ab und geht in eine Phenylpyrazolmonocarbonsäure über, die sich bei längerem Sieden am Rückflusskühler allmählich in das 1-Phenylpyrazol verwandelt, das von Balbiano[3]) synthetisch aus dem Epichlorhydrin erhalten worden ist.

Auch in diesen Reactionen zeigt sich wieder die auffallende Beständigkeit der Pyrazolabkömmlinge gegenüber ähnlich zusammengesetzten Pyrrolderivaten, welche durch Permanganat, wie wir uns durch besondere Versuche überzeugt haben, vollständig verbrannt werden.

In Uebereinstimmung damit steht die früher von uns beobachtete auffallende Beständigkeit der Pyrazol- und Pyrazolinverbindungen beim Erhitzen mit Säuren und Alkalien[4]), und es scheint sich demnach das

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 311.

[2]) Diese Berichte XX, 1101.

[3]) Rendiconti della accademia dei lincei Vol. III, 339.

[4]) Diese Berichte XXI, 1205. Viel unbeständiger als die Pyrazoline erweisen sich der Einwirkung der Alkalien gegenüber die Pyrazoljodmethylate. Das 1. 3-Diphenyl-5-methylpyrazoljodmethylat z. B. wird beim Kochen mit alkoholischem Kali zerlegt. Als Zersetzungsproducte konnten Benzoesäure und ein Hydrazin (vielleicht symmetrisches Phenylmethylhydrazin) nachgewiesen werden.

allgemeine Gesetz, »dass ein geschlossener Ring an Beständigkeit gewinnt, wenn ein Kohlenstoffglied desselben durch Stickstoff ersetzt wird«, welches in der grösseren Beständigkeit des Pyridins gegenüber dem Benzol, des Chinolins gegenüber dem Naphtalin und gewisser Isindazolderivate[1]) gegenüber den entsprechenden Indolderivaten seinen Ausdruck findet, auch in dieser Reihe zu bestätigen.

Im Folgenden geben wir das experimentelle Material dieser Arbeit[2]).

Nitrirung des Diphenylmethylpyrazols.

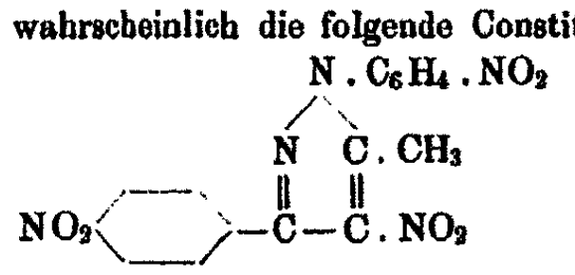
Löst man das 1. 3-Diphenyl-5-methylpyrazol (gewonnen aus Benzoylacetessigester) in einem Gemenge von 10 Theilen Salpetersäure und 15 Theilen englischer Schwefelsäure und erwärmt diese Lösung auf dem Wasserbade bis keine Entwicklung rother Dämpfe mehr zu bemerken ist, so scheiden sich beim Eingiessen der Reactionsflüssigkeit in Wasser gelbliche Flocken ab, die durch Umkrystallisiren aus viel heissem Alkohol oder durch Ausfällen aus der Chloroformlösung mit Aether gereinigt werden können.

Ein Präparat vom Schmelzpunkt 176—178° gab bei der Analyse Zahlen, welche auf ein Trinitrodiphenylmethylpyrazol stimmen.

Ber. für $C_{16}H_{11}N_2(NO_2)_3$		Gefunden
C	52.0	51.8 pCt.
H	3.0	3.1 »
N	19.0	18.8 »

Das Trinitrodiphenylmethylpyrazol ist unlöslich in Wasser und Ligroïn, sehr schwer löslich in Aether und Alkohol, leicht löslich in Chloroform, Benzol und Eisessig.

Es besitzt sehr wahrscheinlich die folgende Constitution:



Eine Nitrogruppe scheint den Pyrazolkern in Stelle 4[3]) zu substituiren, weil das Trinitrodiphenylmethylpyrazol unter den Bedingungen, unter welchen das Diphenylmethylpyrazol in das Diphenylmethyl-4-brompyrazol übergeht, nicht bromirt werden kann. Die Vertheilung der beiden anderen Nitrogruppen in der durch die Formel angegebenen

---

[1]) Fischer und Tafel: »Ueber die Hydrazine der Zimmtsäure.« Ann. Chem. Pharm. 227, 308.

[2]) Die eingehende Beschreibung der Details findet sich in der Inaugural-Dissertation von H. Laubmann, Würzburg 1888.

[3]) Nomenclatur, Ann. Chem. Pharm. 238, 144.

Weise ergiebt sich aus dem Umstand, dass bei der Oxydation des Nitrokörpers mit Kaliumdichromat und starker Schwefelsäure Paranitrobenzoësäure als Oxydationsproduct erhalten werden konnte.

Oxydation der 1. 3-Diphenyl-5-methylpyrazol-4-carbonsäure.

Zur Gewinnung der Diphenylpyrazoldicarbonsäure kochten wir das Kalisalz der Diphenylmethylpyrazolcarbonsäure mit circa der doppelten Gewichtsmenge Kaliumpermanganat in 10 procentiger Lösung längere Zeit am Rückflusskühler. Die Reaction verlief anfangs sehr energisch, dann aber ziemlich träge.

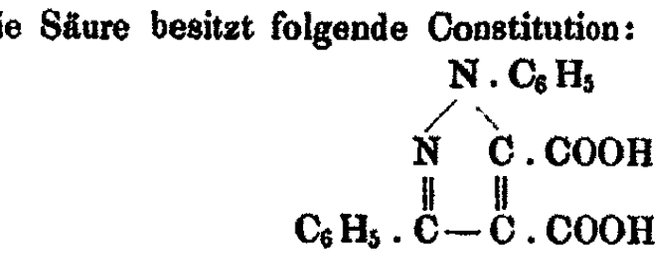
Zur Oxydation von 40 g Säure war zwölfstündiges Kochen erforderlich.

Das überschüssige Permanganat wurde schliesslich durch einige Tropfen Alkohol reducirt, und aus der vom Braunstein befreiten Lösung die Dicarbonsäure durch verdünnte Schwefelsäure ausgeschieden. Sie schied sich zunächst amorph ab, wurde aber bei längerem Stehen, rascher beim Erwärmen krystallinisch.

Durch Umkrystallisiren aus Essigsäure konnten wir sie in weissen seidegläuzenden Nadeln erhalten, welche bei 217—218° schmelzen und die Zusammensetzung $3(C_{17}H_{12}N_2O_4) . H_2O$ besitzen.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	1.9	1.9 pCt.
C	66.2	66.3 »
H	3.9	4.1 »
N	9.1	9.1 »

Die Säure besitzt folgende Constitution:



Sie ist leicht löslich in Alkohol und heissem Eisessig, schwer löslich in Aether, Chloroform, Ligroïn und Wasser. In heissem Wasser löst sie sich leichter als in kaltem und krystallisirt daraus in Nadeln.

Das saure Ammoniumsalz krystallisirt in Nadeln aus, wenn man die concentrirte Lösung der Säure in Ammoniak längere Zeit kocht.

	Ber. für $C_{15}H_{10}N_2 < {COOH \atop COO . NH_4}$	Gefunden
N	12.9	12.7 pCt.

Es schmilzt bei circa 270° unter Zersetzung.

Das neutrale Baryumsalz fällt als flockiger beim Erwärmen rasch krystallinisch werdender Niederschlag, wenn man die ammoniakalische Lösung der Säure mit überschüssigem Chlorbaryum versetzt.

Es ist sehr schwer löslich in heissem Wasser und krystallisirt in feinen Nädelchen.

Ber. für $C_{15}H_{10}N_2(COO)_2Ba . H_2O$		Gefunden
H_2O	3.9	3.5 pCt.

Ber. für $C_{15}H_{10}N_2(COO)_2Ba$		Gefunden
Ba	30.9	30.85 pCt.

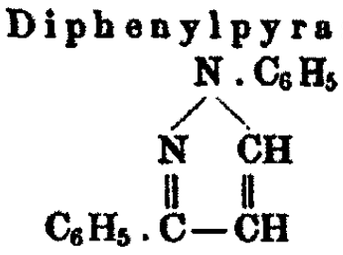
Besonders charakteristisch ist das neutrale Calciumsalz. Versetzt man die ammoniakalische Lösung der Säure mit Chlorcalciumlösung, so tritt zunächst keine Fällung ein. Beim Erwärmen der Lösung scheiden sich sofort mikroskopische Nadeln ab, welche die Zusammensetzung $C_{17}H_{10}N_2O_4Ca . 2H_2O$ besitzen.

Ber. für $C_{17}H_{10}N_2O_4Ca . 2H_2O$		Gefunden
H_2O	9.4	8.9 pCt.

Ber. für $C_{17}H_{10}N_2O_4Ca$		Gefunden
Ca	11.6	11.3 pCt.

Bei der Destillation zerfällt die Diphenylpyrazoldicarbonsäure glatt in Kohlendioxyd und in das

1.3-Diphenylpyrazol,



eine schwache Base, welche bei 736 mm Druck bei 337° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) als dickes, farbloses, stark lichtbrechendes Oel übergeht und nach einigen Tagen vollständig zu einer krystallinischen Masse vom Schmelzpunkt 56° erstarrt.

Ber. für $C_{15}H_{12}N_2$		Gefunden
C	81.8	81.6 pCt.
H	5.45	5.55 »
N	12.7	12.8 »

Das durch Reduction mit Natrium und Alkohol in bekannter Weise daraus gewonnene 1.3.-Diphenylpyrazolin stellt aus Alkohol umkrystallisirt Nädelchen vom Schmelzpunkt 135—136° dar.

Ber. für $C_{15}H_{14}N_2$		Gefunden
C	81.1	80.8 pCt.
H	6.3	6.5 »

Seine Lösungen in Alkohol oder Ligroïn zeigen keine Fluorescenz. Es unterscheidet sich dadurch scharf von dem fluorescirenden isomeren 1.5.-Diphenylpyrazolin, welches der eine von uns aus dem Zimmtaldehyd erhalten hat [1]).

[1]) Diese Berichte XXI, 1212.

Ein Diphenylpyrazol vom Schmelzpunkt 57° und Siedepunkt 335° ist von Beyer und Claisen[1]) aus dem Benzoylbrenztraubensäureäther und von Claisen und Fischer[2]) aus dem Benzoylaldehyd gewonnen und von Claisen als 1. 5.-Diphenylpyrazol angesprochen werden.

Bei der grossen Aehnlichkeit dieses Diphenylpyrazols mit dem von uns beschriebenen 1. 3.-Diphenylpyrazol kann wohl erst durch den Vergleich der entsprechenden Pyrazoline mit Sicherheit entschieden werden, ob hier identische oder isomere Körper vorliegen.

Oxydation der 1. Phenyl-3. 5.-Dimethylpyrazol-4-carbonsäure.

Die Phenyldimethylpyrazolcarbonsäure ist von Knorr sowohl aus dem Acetylacetessigester wie aus dem Aethylidenacetessigester gewonnen worden[3]).

Durch Kochen der Säure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung konnten wir successive die beiden Methyle oxydiren und so zu einer Di- und Tricarbonsäure gelangen.

1. Phenyl-5-Methylpyrazol-3. 4.-dicarbonsäure.

Zur Gewinnung dieser Säure wurde die Phenyldimethylpyrazolcarbonsäure mit ca. dem $1^1/_2$fachen Gewichte Kaliumpermanganat in verdünnter alkalischer Lösung längere Zeit am Rückflusskühler gekocht. Aus der vom Braunstein befreiten Lösung fällte verdünnte Schwefelsäure einen weissen krystallinischen Niederschlag, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünnter Schwefelsäure, dann aus Wasser den Zersetzungspunkt 198° und die Zusammensetzung $C_{12}H_{10}N_2O_4$ zeigt.

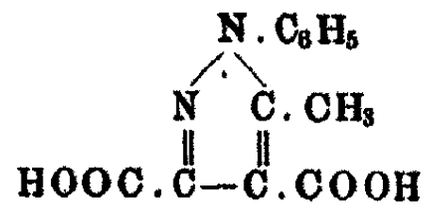
	Berechnet	Gefunden
C	58.5	58.5 pCt.
H	4.1	4.2 »
N	11.4	11.5 »

Die Phenylmethylpyrazoldicarbonsäure ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Aether. Aus heissem Wasser krystallisirt sie äusserst langsam in kleinen Nädelchen.

---

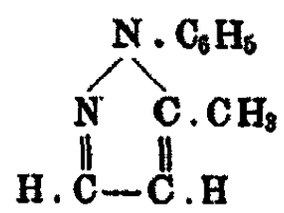
[1]) Diese Berichte XX, 2187.
[2]) Diese Berichte XXI, 1138.
[3]) Diese Berichte XX, 1101.

Bei der Destillation spaltet sie sich glatt in Kohlendioxyd und das 1. Phenyl-5-Methylpyrazol. Sie besitzt deshalb folgende Constitution:



1. Phenyl-5-methylpyrazol.

Das bei der Destillation der Dicarbonsäure gewonnene Pyrazol destillirt bei 754 mm Druck bei 262° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) und bleibt selbst beim Abkühlen auf —20° flüssig, ist deshalb isomer mit dem krystallinischen 1. Phenyl-3-Methylpyrazol, welches der eine von uns bei der Reduction des Phenylmethylpyrazolons mit Zinkstaub erhalten hat [1]). Es kann ihm somit nur die Formel des 1. Phenyl-5-Methylpyrazols:



zukommen.

Phenylmethylpyrazole sind von Claisen und Stylos [2]) aus dem Acetonoxaläther einerseits, aus dem Acetessigaldehyd andererseits erhalten worden. Dieselben sind wohl beide mit dem krystallinischen 1. Phenyl-3-methylpyrazol identisch.

Die Analyse des 1. Phenyl-5-Methylpyrazols ergab die folgenden Zahlen:

Ber. für $C_{10}H_{10}N_2$		Gefunden
C	75.95	75.8 pCt.
H	6.3	6.35 »

Das Platindoppelsalz des Pyrazols krystallisirt aus Salzsäure in langen Nadeln, die bei 147° schmelzen und sich über 150° zersetzen.

Ber. für $(C_{10}H_{10}N_2HCl)_2PtCl_4 . 2 H_2O$		Gefunden
H_2O	5.4	5.25 pCt.

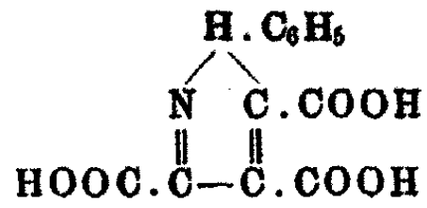
Ber. für $(C_{10}H_{10}N_2HCl)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	26.8	26.8 pCt.

---

[1]) Knorr, Ann. Chem. Pharm. 238, 202. Dieses Phenylmethylpyrazol siedet bei circa 255° und schmilzt bei 37°.

[2]) Diese Berichte XXI, 1143 u. 1147.

1. Phenylpyrazol-3. 4. 5.-tricarbonsäure,



Zur Bereitung dieser Säure kochten wir die Phenylmethylpyrazoldicarbonsäure mit der $1^1/_2$fachen Menge Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung. Die vom Braunstein befreite und durch Eindampfen concentrirte Lösung liess beim Versetzen mit mässig concentrirter Salzsäure einen krystallinischen Niederschlag fallen, der aus Wasser in farblosen Blättchen krystallisirte und vielleicht ein saueres Kalisalz der Phenylpyrazoltricarbonsäure darstellt.

Zur Gewinnung der Tricarbonsäure zersetzten wir dieses Product mit 40procentiger Schwefelsäure und entzogen der schwefelsauren Lösung die Tricarbonsäure durch Aether.

Dieselbe krystallisirt aus der concentrirten ätherischen Lösung in weissen Nädelchen, welche 1 Molekül Krystallwasser enthalten, das erst bei ca. 135° entweicht.

Ber. für $C_{12}H_8N_2O_6 . H_2O$		Gefunden
H_2O	6.1	6.3 pCt.
Ber. für $C_{12}H_8N_2O_6$		Gefunden
C	52.2	52.1 pCt.
H	2.9	3.0 »
N	10.1	10.1 »

Die Phenylpyrazoltricarbonsäure ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Chloroform und Aether. Sie schmilzt bei 184°.

Kocht man die ammoniakalische Lösung der Säure bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches und versetzt mit überschüssigem Chlorbaryum, so fällt in der Kälte kein Niederschlag, beim Erwärmen dagegen scheiden sich allmählich farblose Blättchen ab, welche ein Baryumsalz von der Formel $C_{12}H_6N_2O_6Ba + \frac{1}{2} H_2O$ darstellen.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	2.1	2.35 pCt.
Ba	33.3	33.2 »

Bei der Destillation verliert die Phenylpyrazoltricarbonsäure 2 Moleküle Kohlendioxyd und verwandelt sich in eine schön krystallisirende Phenylpyrazolmonocarbonsäure. Als Nebenproduct entsteht in geringer Menge das ölige 1. Phenylpyrazol. Dieses kann durch Destillation mit Wasserdampf leicht von der Phenylpyrazolmonocarbonsäure getrennt werden.

Je rascher man die Phenylpyrazoltricarbonsäure destillirt, desto weniger Phenylpyrazol wird dabei gebildet.

1. Phenylpyrazol-(?)-carbonsäure.

Die Phenylpyrazolcarbonsäure krystallisirt aus Wasser in langen seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 219—220°.

Ber. für $C_{10}H_8N_2O_2$		Gefunden
C	63.8	63.7 pCt.
H	4.25	4.4 »
N	14.9	15.0 »

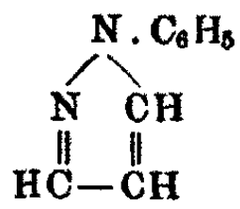
Sie ist in Alkohol leicht, in Aether und Wasser ziemlich schwer löslich. Sie gleicht in vieler Beziehung der Benzoësäure und sublimirt wie diese in langen Nadeln.

Bei längerem Erhitzen unter Rückfluss giebt sie langsam Kohlendioxyd ab und verwandelt sich in das 1. Phenylpyrazol.

Die ammoniakalische Lösung der Säure giebt mit Silbernitratlösung in der Kälte ein weisses amorphes Silbersalz, das sich beim Kochen bräunt.

Ber. für $C_{10}H_7N_2O_2Ag$		Gefunden
Ag	36.6	36.15 pCt.

1. Phenylpyrazol,



Das Phenylpyrazol bildet sich in ganz geringer Menge neben Phenylpyrazolcarbonsäure bei der Destillation der 1. Phenyl-3. 4. 5.-tricarbonsäure.

Es bildet sich glatt aus der Phenylpyrazolmonocarbonsäure nach der Gleichung:

$$C_{10}H_8N_2O_2 = CO_2 + C_9H_8N_2,$$

wenn man diese Säure längere Zeit am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt.

Das Phenylpyrazol destillirt bei 757 mm Druck bei 246—247° (Quecksilberfaden ganz im Dampf).

Das Platindoppelsalz der Base krystallisirt aus Salzsäure in hübschen Nadeln, die sich bei 175° zersetzen.

Ber. für $(C_9H_8N_2 . HCl)_2PtCl_4 . 2 H_2O$		Gefunden
H_2O	4.9	5.0 pCt.

Ber. für $(C_9H_8N_2HCl)_2PtCl_4$		Gefunden
C	31.0	30.7 pCt.
H	2.6	2.9 »
Pt	27.8	27.9 »

Der Siedepunkt der Base, der Zersetzungspunkt und die Eigenschaften des Chloroplatinates erweisen mit Sicherheit die Identität unseres Phenylpyrazols mit dem von Balbiano durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Epichlorhydrin erhaltenen.

Würzburg, Januar 1889.

---

38. Ludwig Knorr: Zur Kenntniss des Morphins.

[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 16. Januar.)

Im Einverständnisse mit meinem Freunde Hrn. Dr. Eduard v. Gerichten, dessen schönen Arbeiten wir unsere wichtigsten Kenntnisse über die Constitution des Morphins verdanken, habe ich das Studium dieses wichtigen Alkaloïdes fortgesetzt.

Meine Untersuchungen schliessen sich zum Theil direct an die Arbeiten v. Gerichten's an.

Ich beabsichtige, die erhaltenen Resultate später ausführlich in den Annalen für Chem. und Pharm. niederzulegen und in diesen Berichten nur die wichtigsten Punkte auszugsweise zu veröffentlichen.

I.

Ueber die Bindungsweise des Stickstoffs im Morphin.

Die Arbeiten von Grimaux[1]), Hesse[2]), v. Gerichten[3]) und Schrötter stellen es ausser Zweifel, dass der Stickstoff im Morphin als Glied eines ringförmig verketteten Atomcomplexes enthalten ist.

Die Methode der erschöpfenden Methylirung führte diese Forscher beim Morphin zu ähnlichen Resultaten, wie sie von A. W. Hofmann[4]) beim Piperidin und Coniin erhalten worden sind.

Das Methylmorphinjodmethylat (Codeïnjodmethylat) lässt sich leicht schon durch Kochen mit Natronlauge in das Methylmorphimethin (Codomethin) verwandeln,

$$C_{17}H_{17}O(OH)(OCH_3) \equiv N < \begin{matrix} CH_3 \\ OH \end{matrix} = H_2O$$
$$+ C_{17}H_{16}O(OH)(OCH_3) = N - CH_3,$$

---

[1]) Compt. rend. 93, 591.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 222, 223.
[3]) Diese Berichte XV, 1484, 1279.
[4]) Diese Berichte XIV, 494, 659, 705.

dessen Entstehung dem von A. W. Hofmann beobachteten Uebergange des Dimethylpiperylammoniumhydroxyds in Dimethylpiperidin entspricht:

$$C_5H_{10}(CH_3) \equiv N < \begin{matrix} CH_3 \\ OH \end{matrix} = H_2O + C_5H_9(CH_3) = NCH_3.$$

Ebenso wie sich das Dimethylpiperidinmethylhydroxyd weiter in Trimethylamin und Piperylen spalten lässt, so konnten Gerichten und Schrötter[1]) auch das Methylmorphiäthinmethylhydroxyd in Aminbasen und einen stickstofffreien Körper zerlegen, der sich als Phenanthrenderivat zu erkennen gab, welchem von den genannten Forschern die Formel:

$$CH_3-O-\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_3 \end{matrix} \Big\rangle C_2O$$

zugeschrieben wird.

Diese Spaltung interpretirten v. Gerichten und Schrötter durch folgende Gleichung:

$$C_{17}H_{16}O(OH)(OCH_3) \doteq N \begin{matrix} \diagup C_2H_5 \\ -CH_3 \\ \diagdown OH \end{matrix} = 2H_2O$$

Methylmorphiäthinmethylhydroxyd

$$+ C_3H_7 - N < \begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix} + C_{14}H_7O(OCH_3)$$

Methyläthylpropylamin Phenanthrenderivat.

Sie glaubten das basische Spaltungsproduct nach der Analyse eines Platindoppelsalzes als Methyläthylpropylamin ansehen zu müssen. Dieser Interpretation wurde von Hesse[2]) eine andere Zersetzungsgleichung entgegengestellt, nach welcher Trimethylamin das basische Spaltungsproduct darstellen würde:

$$C_{18}H_{20}NO_3 . C_2H_5 . CH_3OH = N(CH_3)_3 + C_{15}H_{10}O_2 + CH_3OH + C_2H_4 + H_2O.$$

Die Bildung von Phenanthrenderivaten beobachteten später O. Fischer und v. Gerichten[3]) auch bei der Spaltung des Morphimethins und Methylmorphimethins mit Essigsäureanhydrid.

Sie gewannen z. B. aus dem Methylmorphimethin das Acetylderivat eines Oxymethoxyphenanthrens neben basischen Spaltungsproducten, die von ihnen nicht näher studirt wurden.

Es erschien mir vor allem wichtig, die Natur dieser basischen Spaltungsproducte festzustellen, da sich dadurch die Frage entscheiden

---

[1]) Diese Berichte XV, 1488.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 222, 232.
[3]) Diese Berichte XIX, 792.

lassen musste, ob der Stickstoff des Morphins methylirt ist oder nicht.

Ich habe bei der Spaltung des Methylmorphimethinmethylhydroxyds durch Wärme nur Trimethylamin[1]), bei der Zersetzung des Methylmorphimethins mit Essigsäureanhydrid ausschliesslich Dimethylamin als flüchtige, basische Spaltungsproducte nachweisen können.

In Uebereinstimmung damit steht die von verschiedenen Forschern[2]) gemachte Beobachtung, dass sich Methylamin aus dem Morphin abspalten lässt, allerdings bei brutalen Reactionen, die eine vollständige Zersetzung des Morphins veranlassen.

Es ergiebt sich aus diesen Resultaten die Gewissheit, dass von den drei Kohlenstoffatomen des Morphins, deren Bindungsweise bis jetzt noch unaufgeklärt war, eines als Methyl an den Stickstoff des Morphins gebunden ist, dass das Morphin demnach keinen Pyridinkern enthalten kann, wenn man nicht annehmen will, dass dereelbe sich in der sogenannten Peristellung des Phenanthrens befindet.

Es scheint mir nun zunächst die wichtigste Aufgabe zu sein, die Form zu ermitteln, in welcher die zwei noch räthselhaften Kohlenstoffatome bei den obigen Spaltungsprocessen abgelöst werden.

Darüber und über die Bindungsverhältnisse des dritten indifferenten Sauerstoffatomes im Morphin hoffe ich bald in einer zweiten Mittheilung der Gesellschaft berichten zu können.

Im Folgenden gebe ich die analytischen Belege meiner Beobachtungen.

Spaltung des Methylmorphimethinmethylhydroxyds.

Das Methylmorphimethinjodmethylat wurde in wässeriger Lösung mit Silberoxyd entjodet und die Lösung des Ammoniumhydroxyds in einem Destillirkolben eingedampft, der mit einer mit Salzsäure beschickten Volhard'schen Vorlage verbunden war.

Die Lösung trübte sich beim Eindampfen, färbte sich dunkel und hinterliess einen dicken Syrup, der bei weiterem Erhitzen im Oelbad auf 160° ein basisches Gas in reichlicher Menge entwickelte.

Nach beendeter Zersetzung wurde die Base durch einen Luftstrom völlig in die Salzsäure übergejagt.

---

[1]) Die gleiche Beobachtung ist von Hesse (Ann. Chem. Pharm. 222, 232) bereits gemacht worden. Er giebt jedoch keine analytischen Belege für seine Wahrnehmung.

[2]) Wertheim, Ann. Chem. Pharm. 73, 210.
Barth und Weidel, Monatsh. für Chem. 4, 702.
Anderson, Ann. Chem. Pharm. 77, 376.

Das im Kolben zurückgebliebene Product wurde in Aether aufgenommen und die ätherische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt.

Der Aether hinterliess einen hellbraunen Syrup, der nach wenig Stunden zu einem Krystallkuchen erstarrte.

Die Krystalle wurden durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Sie zeigen den Schmelzpunkt 65° und besitzen die Zusammensetzung $C_{15}H_{10}O_2$,

	Ber. für $C_{15}H_{10}O_2$	Gefunden
C	81.08	80.77 pCt.
H	4.50	4.77 »

sind also identisch mit dem von v. Gerichten und Schrötter[1]) früher bereits beschriebenen Phenanthrenderivat.

Die in der Vorlage befindliche salzsaure Lösung hinterliess beim Eindampfen ein zerfliessliches Hydrochlorat, das zum Theil in's Aurat, zum Theil in's Chloroplatinat verwandelt wurde.

Beide Salze konnten leicht mit den zum Vergleich dargestellten entsprechenden Doppelsalzen des Trimethylamins identificirt werden.

Das sehr charakteristische Golddoppelsalz ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich. Es krystallisirt aus heissem Wasser in farrenkrautähnlichen Krystallaggregaten, besitzt den Zersetzungspunkt 253° und die Zusammensetzung $C_3H_{10}N.AuCl_4$.

	Ber. für $C_3H_{10}NAuCl_4$	Gefunden
C	9.03	8.63 pCt.
H	2.50	2.69 »
N	3.51	3.86 »
Au	49.33	49.33 »

Das Chloroplatinat krystallisirt in derben, nicht regulären Octaëdern, ist hygroskopisch und zersetzt sich gleichzeitig mit dem zum Vergleich dargestellten Salz bei ca. 240—245°.

Das Salz gab ebenso wie das zum Vergleich dargestellte offenbar wegen seiner hygroskopischen Eigenschaft bei der Analyse einen etwas zu geringen Platingehalt.

	Ber. für $C_6H_{20}N_2PtCl_6$	Gefunden
Pt	36.87	36.2 pCt.

Spaltung des Methylmorphimethins durch Essigsäureanhydrid.

Methylmorphimethin wurde mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid auf 160—200° erhitzt.

---

[1]) Diese Berichte XV, 1487.

Es konnten in der Reactionsmasse vier verschiedene Verbindungen nachgewiesen werden:

1. Das Acetylmethyldioxyphenanthren vom Schmp. 131°, das v. Gerichten und O. Fischer[1]) bereits beschrieben haben.

	Ber. für $C_{17}H_{14}O_3$	Gefunden
C	76.69	76.40 pCt.
H	5.26	5.43 »

2. Eine ölige Base, deren Jodmethylat bei 295° schmilzt, die also weder Methylmorphimethin[2]), noch dessen Acetylderivat[3]) sein kann, aber offenbar dem Methylmorphimethin noch nahe steht.

3. Eine ölige esterartige Verbindung, die durch Wasser nicht zerlegt wird, aus der wässerigen Lösung durch Kaliumcarbonat abgeschieden werden kann und zwischen 160—186° überdestillirt.

4. Eine flüchtige Base, die sich leicht als Dimethylamin identificiren liess. Ihr Platindoppelsalz zeigt genau dieselbe Krystallform und dieselben Löslichkeitsverhältnisse, wie das zum Vergleich dargestellte Dimethylaminchloroplatinat. Beide Salze zersetzen sich am gleichen Thermometer gleichzeitig bei 230—231°.

Die verschiedenen Krystallisationen des Salzes zeigen alle die Zusammensetzung $C_4H_{16}N_2PtCl_6$, so dass Dimethylamin die einzige bei der Spaltung des Methylmorphimethins gebildete flüchtige Base darstellt.

	Berechnet für $C_4H_{16}N_2PtCl_6$	Gefunden I.	II.	III. Krystallisation
C	9.60	—	9.97	— pCt.
H	3.20	—	3.30	— »
Pt	38.93	38.77	—	38.68 »

Meinem Assistenten Hrn. Max Scheidt sage ich für seine werthvolle Hülfe bei dieser Arbeit meinen besten Dank.

Das Studium des Methylmorphimethins wird fortgesetzt.

Würzburg, Januar 1889.

---

[1]) Diese Berichte XIX, 794.

[2]) Das Methylmorphimethinjodmethylat schmilzt bei 245—246°.

[3]) Das Acetylmethylmorphimethinjodmethylat schmilzt bei 207°.

39. Ludwig Gattermann: Untersuchungen über Silicium und Bor.

[Erste Mittheilung.]

(Eingegangen am 17. Januar.)

Das Silicium und Bor sowie die Halogenderivate dieser beiden Elemente waren bislang nicht gerade einfach darzustellen, und Substanzen wie Siliciumchloroform, Borchlorid u. s. w. gehörten zu den chemischen Kostbarkeiten. Die Schwierigkeit der Gewinnung bestand darin, dass entweder sehr hohe Temperaturen dabei erforderlich waren, oder dass schwierig und unangenehm zu handhabende Reactive wie glühendes Natrium u. s. w. in Anwendung gebracht werden mussten, oder dass schliesslich auch die erzielten Ausbeuten nur geringe waren. Ich habe nun in Gemeinschaft mit den HHrn. Maisch und Harris eine Methode ausgearbeitet, welche äusserst leicht auszuführen ist, und welche es ermöglicht, jene Substanzen ohne irgend welche Schwierigkeit in kürzester Zeit in beliebig grossen Quantitäten billig herzustellen. Dieselbe beruht auf der Anwendung des Magnesiumpulvers als Reductionsmittel. Es ist zwar bekannt, dass Magnesium viele Oxyde reducirt; hat doch jeder Chemiker dieses bereits als Reductionsmittel benutzt, wenn er mit Hülfe von Magnesiumdraht auf phosphorsaure Salze prüfte; allein praktisch ist diese Reaction noch nicht verwerthet. Da das Magnesiumpulver im Handel zu billigem Preise (100 g ca 5 Mark) erhältlich ist, so steht der Anwendung desselben auch in grösseren Quantitäten nichts im Wege. Ausser den grossen Vorzügen, welche das Arbeiten mit Magnesium gegenüber dem mit Natrium besitzt, bietet unsere Methode noch den Vortheil, dass man nicht von dem immerhin etwas kostbaren Kieselfluorkalium oder Borfluorkalium auszugehen braucht, sondern dass man einfach Quarzsand oder Borax reducirt.

1. Silicium und Siliciummagnesium.

Erhitzt man Quarzsand und Magnesiumpulver in einem gewöhnlichen Reagenzrohre über der Bunsenflamme im Verhältniss der Gleichung:

$$SiO_2 + 2Mg = Si + 2MgO,$$

so tritt nach kurzer Zeit eine lebhafte Reaction ein, die sich durch eine intensive Glüherscheinung, welche die ganze Masse durchzieht, zu erkennen giebt. Die Reaction ist eine so heftige, dass, wenn man hierzu gefällte Kieselsäure oder Infusorienerde anwendet, das Reagenzrohr vollständig deformirt, und ein Theil des Reactionsgemisches in Form einer blendenden Feuergarbe aus dem Rohre herausgeschleudert wird. Dieses Verhalten lässt sich nun mit Vortheil zur Darstellung

von Silicium und einer grossen Anzahl Derivaten desselben, sowie zu verschiedenen Vorlesungsversuchen ausnutzen. So kann man z. B. mit Leichtigkeit Siliciummagnesium und daraus Siliciumwasserstoff darstellen. Erhitzt man z. B. fein gepulverten und getrockneten Quarzsand, der sich zu den nachfolgenden Versuchen am besten eignet, in dem Verhältniss, wie es die folgende Gleichung verlangt:

$$SiO_2 + 4Mg = SiMg_2 + 2MgO,$$

also etwa 1 g Sand mit 1.5 g Magnesiumpulver, so tritt die Reduction unter intensiver Lichterscheinung ein und man erhält ein bläuliches, halb geschmolzenes Reactionsproduct, welches alle Reactionen des Siliciummagnesiums zeigt. Trägt man dasselbe in concentrirte Salzsäure ein, so entwickelt sich sofort Siliciumwasserstoff, der sich in bekannter Weise an der Luft unter schwachen Explosionen entzündet. Da alle diese Reactionen äusserst leicht auszuführen sind, so eignen sie sich vortrefflich zu Vorlesungsversuchen.

Der bei dieser Reaction bleibende Rückstand, Geuther's Siliciumoxyd, lässt sich anwenden, um die interessanten Eigenschaften der niederen Siliciumoxyde zu demonstriren. Filtrirt man denselben ab und wäscht ihn gut aus, so entwickelt er mit Alkalien stürmisch Wasserstoff; an der Luft erhitzt, verbrennt er mit Feuererscheinung; schliesslich reducirt er Silberlösungen sowie Permanganat.

Handelt es sich um die Darstellung von Silicium, so verwendet man vortheilhaft ein anderes Verhältniss zwischen Kieselsäure und Magnesium, als wie eben beschrieben. Da nämlich bei der Unschmelzbarkeit des Quarzsandes die Reduction sich nur auf die Oberfläche der kleinen Sandpartikelchen erstreckt, so empfiehlt es sich, einen Ueberschuss von letzterem zu nehmen, und zwar erwies es sich als vortheilhaft, auf 1 Theil Magnesiumpulver 4 Theile gepulverten Sand anzuwenden. Will man nicht sehr grosse Mengen Silicium darstellen, so führt man die Reaction am besten in weiten Reagenzgläsern aus. Zwar sind diese theurer als Thontiegel, in denen man die Reaction ebenfalls vornehmen kann, aber man spart bei jenen wieder an Zeit und an Brennmaterial. Eine solche Reduction wurde z. B. in der folgenden Weise ausgeführt:

10 g Magnesiumpulver wurden mit 40 g gepulvertem und gut getrocknetem Sand innig vermischt und in ein nicht zu dünnwandiges Reagenzrohr von 2—3 cm Weite und circa 15 cm Länge eingefüllt. Dieses wurde dann in eine bewegliche Klammer eingespannt und nachdem es seiner ganzen Länge nach in einer mässig starken Gebläseflamme vorgewärmt war an seinem unteren Theile mit der Stichflamme kräftig erhitzt, wodurch dann die Reduction in einer Strecke von circa 2 cm Länge unter Erglühen der Reactionsmasse eintritt. Man fährt nun von unten nach oben herauf unter stetem Drehen des Reagenz-

rohres mit dem Erhitzen fort, und es gelingt so in wenigen Minuten die gesammte Kieselsäure zu reduciren[1]). Das Reactionsproduct stellt eine grauschwarze, stellenweise bläulich gefärbte, ungeschmolzene Masse dar, die sich mit Leichtigkeit aus dem Reagenzrohre entfernen und pulverisiren lässt. Es sei darauf hingewiesen, das die Trümmer der Reagenzröhre, welche im Innern mit Siliciummagnesium überzogen sind, entweder sofort mit Salzsäure übergossen oder in die Abfallgrube geschüttet werden müssen, da es sich mir einmal ereignet hat, dass dieselben in der sauren Atmosphäre des Laboratoriums selbstentzündlichen Siliciumwasserstoff entwickelten, wodurch in der Nacht Unglücksfälle hervorgerufen werden könnten. Aus dem so erhaltenen Reactionsgemisch kann man nun die verschiedensten Siliciumpräparate darstellen. Will man z. B. krystallisirtes Silicium gewinnen, so bringt man jenes in einen Tiegel, drückt einige Stücke Zink hinein und erhitzt, nachdem man den Tiegel zunächst mit Lehm verschlossen hat, in einem mässigen Kohlenfeuer nicht über den Siedepunkt des Zinks. Beim Auflösen des Zinks in verdünnter Salzsäure hinterbleiben dann die schönen, stahlblauen Nadeln des krystallisirten Siliciums.

2. Siliciumtetrachlorid.

Auch die Halogenverbindungen des Siliciums sind mit grösster Leichtigkeit aus jener Reductionsmasse zu gewinnen. Zur Darstellung des Chlorsiliciums verfährt man zweckmässig in der folgenden Weise: Eine Röhre von 2 cm Weite wird bis zur Hälfte des Querschnittes mit jenem Product erfüllt, und dann durch dieselbe ein Strom trockenen Chlors hindurchgeleitet, während man jene auf einem Verbrennungsofen mässig erwärmt. Die Ausbeute an Chlorsilicium ist wesentlich von der Temperatur abhängig. Als ich diese Versuche begann, erhitzte ich die Röhre anfänglich sehr stark, bis zur Rothgluth. Es trat auch eine lebhafte Reaction ein, welche sich darin zu erkennen gab, dass das Silicium lebhaft erglühte. Allein in der vorgelegten Vorlage fand sich keine Spur von Chlorsilicium. Die Erklärung hierfür war leicht zu finden. Das Reactionsproduct enthält ja ausser dem Silicium auch noch Magnesiumoxyd. Das Chlor hatte nun bei der hohen Temperatur zunächst auf dieses in der Weise eingewirkt, dass sich Chlormagnesium und Sauerstoff gebildet hatten:

$$MgO + Cl_2 = MgCl_2 + O,$$

welch' letzterer dann das Silicium zu Kieselsäure oxydirt hatte, wobei

---

[1]) Zum Schlusse der Reaction findet gewöhnlich eine schwache Explosion statt, welche sich daraus erklärt, dass die Reagentien stets Spuren von Feuchtigkeit enthalten. Diese wird durch das Magnesium zersetzt, wobei sich Wasserstoff entwickelt, welcher an der äussersten Schicht mit der Luft Knallgas bildet, das sich dann unter jener Explosion entzündet.

jene Lichterscheinung aufgetreten war. Dieser Process lässt sich jedoch gänzlich umgehen, wenn man bei niedriger Temperatur arbeitet. Es hat sich als vortheilhaft erwiesen, die Flammen des Verbrennungsofens nicht über 3—4 cm hoch brennen zu lassen und dieselben so einzustellen, dass ihre Spitze eben die eiserne Rinne, in welcher die Glasröhre ruht, berührt. Die Glasröhre ist an ihrem Ende ausgezogen, rechtwinklig umgebogen und mündet in das Condensationsgefäss, zu welchem vortheilhaft eine sogen. Peligot'sche Röhre angewandt wird. Umgiebt man diese mit einer Kältemischung von Eis und Kochsalz, so condensirt sich in dieser das Chlorsilicium vollständig zu einer Flüssigkeit, welche durch aufgelöstes Chlor meistens grünlich gefärbt ist. Um dieses zu entfernen, fügt man etwas Quecksilber hinzu und unterwirft jene dann zur weiteren Reinigung der Destillation. Das so erhaltene Product siedet fast vollständig zwischen 58—60°. Die Ausbeute lässt nichts zu wünschen übrig, denn man erhält mit Leichtigkeit aus 100 g Magnesium bis zu 300 g reines Chlorsilicium.

3. Siliciumtetrabromid.

Die Darstellung des Bromsiliciums lässt sich ebenfalls leicht aus unserm Reactionsproduct bewerkstelligen. Man verbindet zu diesem Zwecke das eine Ende der Glasröhre mit einer kleinen tubulirten Retorte oder einem Fractionskolben, welchen man mit Hülfe von Asbestschnur in jene einsetzt. Nachdem dann die die Mischung enthaltende Glasröhre auf einem Verbrennungsofen angewärmt ist, lässt man durch dieselbe Bromdämpfe treten. Man erreicht dies in der Weise, dass man mit Hülfe eines Tropftrichters in die auf ca. 100° erwärmte Retorte oder in den Fractionskolben Brom tropfen lässt, welches dann sofort verdampft. Damit der Bromdampf sich nicht in dem Retortenhalse wieder verdichtet, erwärmt man diesen von Zeit zu Zeit mit der freien Flamme; aus diesem Grunde wurde der Anschluss an die Röhre auch nicht durch einen Stopfen, sondern durch Asbestschnur hergestellt. In der Vorlage, welche man in Anbetracht des hohen Siedepunktes des Bromsiliciums nur mit Wasser zu kühlen braucht, sammelt sich dann eine braunrothe Flüssigkeit an, welche aus einer Mischung von Brom und Bromsilicium besteht. Um letzteres rein zu gewinnen, unterwirft man das Gemisch zunächst unter einem gut wirkenden Abzuge der fractionirten Destillation, wobei man in Folge der weit auseinanderliegenden Siedepunkte der beiden Substanzen ein fast reines Bromsilicium gewinnt. Zur Entfernung geringer Mengen von Brom schüttelt man dieses mit etwas Quecksilber und unterwirft es einer nochmaligen Destillation, wodurch es in reinem Zustande vom Siedepunkt 153—154° erhalten wird. Die Ausbeute ist zwar keine so gute wie die beim Chlorsilicium erzielte. Wie später beim Siliciumbromoform gezeigt werden wird, entsteht jedoch das Silicium-

tetrabromid auch in reichlicher Menge bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Silicium. Da hierbei das lästige Arbeiten mit Brom umgangen wird, so dürfte die unten beschriebene Methode der eben angeführten vorzuziehen sein, zumal hierbei auch die Ausbeute eine sehr gute ist.

4. Siliciumtetrajodid.

Jod verbindet sich in Folge seiner schwachen Affinitäten am schwierigsten mit dem Silicium und es ist deshalb erforderlich, bei der Darstellung des Tetrajodids höher als in den beiden eben beschriebenen Fällen zu erhitzen. Das Verfahren ist das gleiche wie beim Bromid, nur muss man in Folge der Schwerflüchtigkeit des Jods die Dämpfe desselben durch einen Strom trockner Kohlensäure der das Silicium enthaltenden Röhre zuführen. Da der Siedepunkt des festen Siliciumjodids sehr hoch liegt, so braucht man kein Condensationsgefäss vorzulegen, sondern es genügt, die Erhitzungsröhre ca. 20 cm aus dem Ofen herausragen zu lassen. Es condensirt sich dann das Jodid mit dem unveränderten Jod vollständig in dem kalten Theil. Zur Darstellung des reinen Tetrajodids löst man das Reactionsproduct in trocknem Schwefelkohlenstoff und schüttelt die Lösung so lange mit Quecksilber, bis sie farblos geworden ist. Nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs, was am besten bei möglichst niedriger Temperatur im Kohlensäurestrome geschieht, hinterbleibt dann das Jodid in Form prächtiger, anfangs farbloser Krystalle, die sich jedoch bald unter Abscheidung von Jod röthlich färben und zum Theil verflüssigen.

5. Siliciumchloroform.

Auch das Siliciumchloroform kann mit Leichtigkeit aus der Siliciumschmelze erhalten werden; nur ist hierbei eine kleine Modification des Verfahrens erforderlich. Da die Darstellung desselben durch Einwirkung von Salzsäure auf das Silicium erfolgt, und die Rohschmelze ja Magnesiumoxyd enthält, so muss zunächst das letztere entfernt werden, da es anderenfalls mit der Salzsäure Chlormagnesium und Wasser bilden würde, welch' letzteres dann das gebildete Siliciumchloroform sofort wieder zersetzen würde. Man trägt deshalb die fein zerriebene Schmelze in verdünnte Salzsäure (1 : 2) ein und lässt sie mehrere Stunden unter öfterem Umrühren mit dieser in Berührung. Da diese stets etwas Siliciummagnesium enthält, so empfiehlt es sich, wegen des sich dabei bildenden Siliciumwasserstoffs dieselbe nicht auf einmal, sondern in mehreren Portionen in die Salzsäure eingetragen. Die so behandelte Schmelze wird dann abfiltrirt, mit Wasser bis zur Neutralität gewaschen und dann gut getrocknet. Das so von Magnesiumoxyd befreite Product wird dann in eine Glasröhre eingefüllt und in der gleichen Weise, wie beim Tetrachlorid beschrieben, trockne

Salzsäure darüber geleitet. Es ist zweckmässig, bevor man mit dem Einleiten von Salzsäure beginnt, die Masse im Wasserstoffstrome schwach zu erwärmen, um so in der Röhre selbst die letzten Spuren von Wasser zu entfernen. Die Salzsäure gewinnt man am besten im Kipp'schen Apparate durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf geschmolzenen Salmiak. Da der Siedepunkt des Siliciumchloroforms sehr niedrig liegt, so muss das Condensationsgefäss mit einer gut wirkenden Kältemischung umgeben werden. In diesem sammelt sich dann in reichlicher Menge eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit an, welche aus einem Gemisch von Siliciumchloroform und Siliciumtetrachlorid besteht, die durch fractionirte Destillation leicht von einander zu trennen sind.

Trotz des niedrigen Siedepunktes des Siliciumchloroforms (35—37°) kann man die Rectification in einem Fractionirkölbchen ohne Kühler vornehmen, indem man in der folgenden Weise arbeitet: Das Reactionsgemisch wird in einen Fractionirkolben, dessen Condensationsröhre eine Länge von ca. 75 cm besitzt, eingefüllt und dann nicht mit freier Flamme erwärmt, sondern dadurch, dass man dasselbe in Wasser von ca. 90° eintaucht. Wendet man hierzu ein kleines Krystallisirschälchen, das sich leicht regieren lässt, an, so kann man die Destillation so reguliren, dass Tropfen für Tropfen ohne jeden Verlust übergeht. Der grösste Theil des Reactionsproductes geht hierbei zwischen 35—40° über und es kann durch nochmalige Destillation daraus mit Leichtigkeit das reine Siliciumchloroform vom Sdp. 35—37° erhalten werden. Aus 10 g Magnesium erhielt ich auf diese Weise ca. 15 g reines Siliciumchloroform, so dass damit dieser Körper auch zu einem leicht zugänglichen geworden ist. Bei der Destillation dieses Körpers habe ich niemals die von Wöhler beschriebenen Explosionen beobachtet, und es scheint mir, als ob dieselben nur dadurch hervorgerufen sind, dass Wöhler mit freier Flamme die Destillation ausführte, wobei eine Ueberhitzung einzelner Stellen eintrat, die dann die Entzündung des leicht brennbaren Chloroforms zur Folge hatte. Diese interessante Eigenschaft, schon durch einen nur mässig warmen Körper zur Entzündung gebracht zu werden, lässt sich in der Vorlesung sehr hübsch auf folgende Weise demonstriren: Man bringt mehrere Tropfen Siliciumchloroform in einen Cylinder und bewirkt durch Umschütteln die Verdampfung. Nähert man nun der Mündung des Cylinders einen nur schwach erwärmten Glasstab, so tritt unter Explosion und eigenartiger Lichterscheinung die Verbrennung ein, indem sich die Wände des Cylinders mit Kieselsäure bedecken.

6. Silicoameisensäure.

Diese interessante Substanz kann man leicht als Nebenproduct bei der Darstellung des Siliciumchloroforms gewinnen. Da nämlich der Siedepunkt des letzteren so niedrig liegt, so ist die Condensation

desselben nur eine unvollständige, zumal demselben noch die nicht-condensirbare überschüssige Salzsäure beigemengt ist. Dieser nicht condensirte Theil lässt sich nun leicht in Form von Silicoameisensäure gewinnen, indem man das Condensationsgefäss mit einem Kolben verbindet, welcher Eiswasser enthält. Es scheiden sich in diesem dann die leichten Flocken der Ameisensäure ab, welche nach folgender Gleichung entstanden sind:

$$2\,SiHCl_3 + 3\,H_2O = 6\,HCl + Si_2H_2O_3.$$

Die Zuleitungsröhre darf hierbei nicht in das Wasser eintauchen, da sie sich sonst sofort verstopfen würde, sondern sie muss über dem Wasser münden und dieses durch häufiges Umschütteln von der Siliciumameisensäurekruste befreit werden. Die reine Säure gewinnt man, indem man abfiltrirt, mit eiskaltem Wasser bis zur Neutralität wäscht, und dann das Wasser durch absoluten Alkohol und diesen schliesslich durch Aether verdrängt. Das so erhaltene schneeweisse Product wird dann über Schwefelsäure, neben welche man um die letzten Spuren von Salzsäure zu entfernen zweckmässig ein Schälchen mit zerflossenem Kali stellt, an einem kühlen Orte vollständig getrocknet. Aus 10 g Magnesium werden so neben 12 g Siliciumchloroform 7—8 g reine Silicoameisensäure erhalten. Da dieser interessante Körper uns in grösseren Quantitäten zur Verfügung stand, so haben wir denselben um ihn zugleich einer Prüfung auf seine Reinheit zu unterwerfen einer nochmaligen Analyse unterworfen. Diese wurde in der Weise ausgeführt, dass eine abgewogene Menge desselben in einer Platinschale mit concentrirtem Ammoniak übergossen wurde, wobei die Silicoameisensäure unter Entwickelung von Wasserstoff zu Kieselsäure oxydirt wird:

$$Si_2H_2O_3 + H_2O = 2\,H_2 + 2\,SiO_2.$$

Nachdem die Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft war, wurde der Rückstand geglüht und gewogen.

0.0828 g Substanz ergaben auf diese Weise 0.0928 g Kieselsäure, während die obige Gleichung theoretisch 0.0937 g verlangt.

Trotzdem ist es mir in der letzten Zeit wieder zweifelhaft geworden, ob das nicht condensirte Chlorid wirklich Siliciumchloroform ist. Ich leitete nämlich dasselbe nicht in Wasser, sondern in absoluten Alkohol ein und gedachte so den durch seinen Siedepunkt leicht zu erkennenden Silicoameisensäureäther zu erhalten. Bei der Rectification erhielt ich jedoch nur Spuren desselben, so dass möglicher Weise das nicht-condensirte Gas doch etwas anderes ist. Ich bin mit der Untersuchung desselben beschäftigt.

Die Silicoameisensäure zeigt sämmtliche für die niederen Oxyde des Siliciums charakteristischen Eigenschaften. So löst sie sich, wie bereits erwähnt, in Ammoniak und den Alkalien unter stürmischer Wasserstoff-Entwickelung auf. Sie reducirt Silber-Lösungen, Perman-

ganat u. s. w., nicht aber Chromsäure. Erhitzt man dieselbe auf einem Platinbleche, so wird sie unter eigenartigem Erglühen zu Kieselsäure oxydirt. Auch auf die interessante Zersetzung derselben im Sauerstoffstrom, welche sich zu einem Vorlesungsversuche eignet, sei verwiesen.

7. Siliciumbromoform.

Das Siliciumbromoform war bislang in reinem Zustande noch nicht bekannt. Wöhler und Buff erhielten bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Silicium eine farblose Flüssigkeit, vom ungefähren spec. Gew. 2.5, die nach der Angabe der Autoren ein noch nicht ganz reines Siliciumbromoform darstellt, und die ihrer Entstehung nach auch kein reines Bromoform sein konnte. Es ist mir nun gelungen, diese Substanz reindarzustellten. Lässt man auf die von Magnesiumoxyd befreite Schmelze Bromwasserstoff[1]) einwirken unter den gleichen Bedingungen wie bei Siliciumtetrachlorid beschrieben, so erhält man ein schwach rothbraun gefärbtes Destillat, welches in schweren Tropfen in die Vorlage überdestillirt. Unterwirft man dasselbe der fractionirten Destillation, so beginnt es bereits bei 100° zu sieden und ist bei 150° fast vollständig übergegangen. Die Hauptantheile gehen bei 110—120° und bei etwa 140° über. Wiederholt man die Destillation, so erhält man schliesslich zwei Haupt-Fractionen, von denen die eine bei 115—117°, die andere bei 153° übergeht. Erstere besteht aus Siliciumbromoform, letztere aus Tetrabromid, und zwar entsteht die letztere in so überwiegender Menge, und mit so guter Ausbeute, dass dasselbe besser nach dieser Methode gewonnen wird, als durch die directe Einwirkung von Brom. Das Siliciumbromoform zeigt die auffallende Eigenschaft, sich an der Luft von selbst zu entzünden und mit einer Flamme ähnlich der des Zinkäthyls zu verbrennen. Diese Selbstentzündlichkeit wird wohl dadurch zu erklären sein, dass sich zunächst ein Theil desselben mit der Feuchtigkeit der Luft zersetzt und dass die hierdurch hervorgerufene Temperaturerhöhung bereits genügt, den übrigen Theil zu entzünden. Das Chloroform zeigt diese Eigenthümlichkeit nicht, weil bei dem niedrigen Siedepunkte desselben durch die Verdunstungskälte die Temperatur sofort wieder herabgesetzt wird. Dass in der bei 115—117° siedenden Substanz wirklich das Bromoform vorlag, wurde einerseits dadurch nachgewiesen, dass dasselbe mit eiskaltem Wasser zersetzt eine Sub-

[1]) Die Bromwasserstoffsäure stellt man hierzu zweckmässig aus Bromkalium durch Erhitzen mit Schwefelsäure dar. So werden z. B. 75 g KBr mit einem erkalteten Gemisch von 45 ccm concentrirter Schwefelsäure und 15 ccm Wasser schwach erwärmt und das Gas durch concentrirte Schwefelsäure getrocknet.

stanz ergab, die sich in allen ihren Eigenschaften als mit der Silicoameisensäure identisch erwies. Ferner ergab die Analyse:

0.2784 g Substanz gaben 0.5808 g AgBr.

	Berechnet für $SiHBr_3$	Gefunden
Br	89.22	88.77 pCt.

Die Analyse wurde in der Weise ausgeführt, dass eine abgewogene Menge zu einer alkoholischen Lösung von Silbernitrat hinzugefügt wurde. Es findet dann zunächst eine Umsetzung zu Silicoameisensäureäther und Bromwasserstoff statt, welch' letzterer mit Silbernitrat in der bekannten Weise reagirt. Das spec. Gewicht des Siliciumbromoforms ergab sich bei Zimmertemperatur zu circa 2.7.

Die so erhaltenen Verbindungen habe ich nun benutzt, um verschiedene noch nicht genügend erforschte Derivate des Siliciums daraus darzustellen und einer erneuten Untersuchung zu unterwerfen. So habe ich z. B. die Einwirkung des Ammoniaks auf Siliciumtetrachlorid zu studiren begonnen und dabei eine schneeweisse, unschmelzbare Substanz gewonnen, der ich auf Grund der Analyse die Formel

$$Si\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix} \quad \text{oder} \quad Si\begin{matrix}N\\NH_2\end{matrix}$$

zuschreiben muss. Gleichfalls habe ich das Siliciumchloroform der Einwirkung von Ammoniak unterworfen und hoffe so die Siliciumblausäure SiNH erhalten zu können. Auch die Untersuchung verschiedener organischer Derivate des Siliciums habe ich in Angriff genommen, so z. B. die des Triphenylsilicomethans, dessen Vergleichung mit dem Triphenylmethan nicht ohne Interesse sein dürfte. Es sei hier bereits bemerkt, dass dasselbe nicht aus Siliciumchloroform, Chlorbenzol und Natrium erhalten werden kann. Lässt man diese drei Substanzen aufeinander einwirken, so tritt zwar eine vollkommen glatt verlaufende Reaction ein; allein es entsteht hierbei nicht, wie zu erwarten wäre, ein neuer Körper, sondern die von Polis als Siliciumtetraphenyl bezeichnete Substanz vom Schmelzpunkte 231°. Diese Umsetzung entspräche durchaus der des Silicoameisensäureäthers unter dem Einflusse des Natriums in Kieselsäureäther und SiH_4:

$$4\,SiHCl_3 = 3\,SiCl_4 + SiH_4.$$

Ich bin zur Zeit damit beschäftigt, zu untersuchen, ob das Siliciumchloroform selbst jene Umsetzung erleidet, oder etwa das intermediär gebildete Triphenylsilicomethan, welches ich nach einer anderen Methode zu gewinnen bemüht bin, endlich zu prüfen, ob nicht der Polis'sche Körper ein Triphenylderivat ist — wie ja das Triphenylmethan stets an Stelle des Tetraderivates erhalten wird.

Gewinnung von Bor.

Das Bor ist bereits von Geuther mit Hülfe von Magnesium gewonnen; allein nicht aus der Borsäure, sondern aus Borfluorkalium. Jedoch auch die billiger und leichter zugänglichen Sauerstoffverbindungen des Bors lassen sich leicht durch Magnesium reduciren. Allein hier empfiehlt es sich nicht wie beim Silicium die freie Säure, also Borsäureanhydrid anzuwenden, sondern es ist zweckmässiger, von geschmolzenem Borax auszugehen. Erhitzt man diesen mit Magnesiumpulver im Reagensrohre über der Bunsenflamme, so tritt ebenfalls eine Glüherscheinung auf, welche jedoch erst bei viel höherer Temperatur, als beim Silicium eintritt und auch nicht von jener Intensität ist. Das Reactionsproduct stellt eine halbgeschmolzene, bräunliche Masse dar, welche theilweise am Reagensrohre fest haftet. Es ist daher zweckmässiger, wenn es sich um die Darstellung grösserer Mengen Bors handelt, die Reaction nicht wie beim Silicium im Reagensrohr, sondern in einem hessischen Tiegel auszuführen. Man verfährt dabei am Besten in der folgenden Weise: In einen hessischen Tiegel bringt man ein Gemisch von 1 Theil Magnesiumpulver und 2 Theilen geschmolzenem und fein pulverisirtem Borax und über diese zum Abschluss der Luft eine Schicht von Borax allein. Der Tiegel wird dann mit Lehm verschlossen und in einem Kohlenofen kurze Zeit erhitzt. Es genügt den Ofen einmal mit Kohlen zu füllen und dieselben herabbrennen zu lassen. Das Reactionsproduct, welches sich leicht zerreiben lässt, wird zur Entfernung des überschüssigen Boxax mit heissem Wasser ausgelaugt und dann, um es von Magnesiumoxyd zu befreien, einige Zeit mit concentrirter Salzsäure gekocht. Man filtrirt es darauf, wäscht mit Wasser bis zur neutralen Reaction, und trocknet es dann auf dem Wasserbade. Das so erhaltene graubraune Pulver besteht zum grössten Theile aus Bor, welches jedoch durch Borstickstoff sowie durch Magnesiumverbindungen verunreinigt ist. Erhitzt man dasselbe mit Aluminium im Kohlentiegel, so erhält man leicht das graphitartige Bor in prächtigen, sechsseitigen Tafeln. Das Diamantbor habe ich bisher daraus nur in kleinen Quantitäten erhalten können.

Es sei hier darauf hingewiesen, dass der zu der Reaction angewandte Borax sehr sorgfältig entwässert sein muss, und dass man ihn nach dem Pulverisiren sofort über Schwefelsäure stellen muss, da er sonst mit Begierde Wasser anzieht.

Bortrichlorid

lässt sich aus dem rohen Bor leicht in grösseren Quantitäten gewinnen, indem man unter schwachem Erwärmen Chlor über jenes leitet. Auch hier empfiehlt es sich das Bor vorher in einem Strome von Wasserstoff zu trocken und die Temperatur nicht zu hoch zu nehmen. Da das Borchlorid bereits bei sehr niedriger Temperatur siedet, so muss die

Vorlage gut abgekühlt werden. In dieser sammelt sich dann eine grünlichgelbe Flüssigkeit an, die aus reinem Bortrichlorid, welches etwas Chlor gelöst enthält, besteht. Um letzteres zu entfernen, schüttelt man die Flüssigkeit in der Kältemischung mit etwas Quecksilber, bis dieselbe farblos geworden ist. — Die Reinigung des Borchlorids durch Destillation kann wegen des niedrigen Siedepunktes desselben nicht wie üblich vorgenommen werden, sondern man verfährt am zweckmässigsten in der folgenden Weise. Die als Vorlage dienende Peligot'sche Röhre wird an ihrem einen Ende durch einen Kork verschlossen und am andern Ende durch einen Kork mit einer zweimal rechtwinklig umgebogenen, nicht zu weiten Glasröhre verbunden. Der eine Schenkel dieses Rohres taucht nun in ein ca. 50 cm langes Einschmelzrohr, welches an seinem oberen Theile bereits vorher etwas eingeschnürt ist und welches in einem hohen, engen Cylinder, von einer guten Kältemischung umgeben, aufgestellt ist. Nachdem diese einige Minuten gewirkt hat erwärmt man die Peligot'sche Röhre mit der Hand oder mit Wasser von ca. 20°. Das Borchlorid destillirt dann in die Einschmelzröhre hinein und kann, wenn man mit dem Erwärmen nachlässt, sobald zu viel Dämpfe uncondensirt austreten, auf diese Weise fast vollständig gewonnen werden. Das Ende der Zuleitungsröhre taucht man zweckmässig in das bereits condensirte Chlorid ein, da dann die Gasblasen durch die stark abgekühlte Flüssigkeit streichen müssen und so vollständig condensirt werden. Trotzdem entweichen aus der Condensationsröhre noch dicke Dämpfe des furchtbar rauchenden Chlorides; allein wie ich mich durch Wägung habe überzeugen können, bedeuten diese keinen grossen Verlust an Chlorid. Was die Ausbeute anbelangt, so haben wir im günstigsten Falle aus 8 g Magnesium 15 g Bortrichlorid gewonnen.

Da das Borchlorid in grösseren Quantitäten zur Verfügung stand, so habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Maisch das Studium der aromatischen Derivate des Bors in Angriff genommen, und zwar haben wir uns zunächst die Darstellung des Borphenyls zur Aufgabe gemacht. Bortrichlorid, Brombenzol und Natrium reagiren glatt aufeinander und man erhält eine in schönen, seideglänzenden Nadeln krystallisirende Verbindung, die jedoch unschmelzbar ist und kein Borphenyl zu sein scheint. Mit der näheren Untersuchung derselben sind wir zur Zeit beschäftigt [1]).

---

[1]) Da der Siedepunkt des Borchlorides so niedrig liegt, und bei den Fittig'schen Synthesen das Reactionsgemisch sich gewöhnlich erwärmt, so fürchteten wir anfangs, dass das Bortrichlorid in Folge der Erwärmung verdampfen würde. Allein diese Besorgniss war unnöthig. Das Borchlorid hat nämlich die Eigenschaft, sich in Aether mit Leichtigkeit zu lösen und sich damit zu einer prächtig krystallisirenden und schwer flüchtigen Doppelverbindung zu vereinigen.

Auch die Darstellung des seines höheren Siedepunktes wegen zu Reactionen geeigneteren Borbromides und des noch unbekannten Borjodides haben wir uns zur Aufgabe gestellt. Ferner sind wir damit beschäftigt, aus dem Bortrichlorid durch Zersetzung bei sehr hoher Temperatur analog der Darstellung von krystallisirtem Silicium, auch das reine krystallisirte Bor zu gewinnen.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass die Reductionsfähigkeit des Magnesiumpulvers sich nicht nur auf die Oxyde des Siliciums und Bors erstreckt, sondern dass fast alle Oxyde, welche darauf hin geprüft wurden, unter mehr oder weniger lebhafter Feuererscheinung reagirten. So werden reducirt: Kalk, Thonerde, Eisenoxyd, Chromoxyd, Titansäure, Vanadinsäure etc., und es wird sich voraussichtlich das Magnesiumpulver noch in manchen Fällen als vortreffliches Reductionsmittel mit Vortheil anwenden lassen.

Göttingen. Universitäts-Laboratorium.

Berichtigung:

Jahrg. XXI, No. 17, S. 3359, Z. 3 u. 4 v. o. lies: »Aethylenoxyd« statt »Acetaldehyd«.

Nächste Sitzung: Montag, 28. Januar 1889, 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 28. Januar 1889.

Vorsitzender: Hr. A. W. Hofmann, Vicepräsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Hr. W. Will verliest das weiter unten abgedruckte Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 20. Januar 1889.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Rössler, Wilhelm, Apotheker, Dransfeld;
Stockhausen, Fr., Frankfurt a./M.;
Herriger, Jos., Freiburg i./B.;
Beyer, R.,
Kopp, C.,
Schwimmer, M.,
Dryfoos, L. A.,
Brodsky, S.,
Bichler, A.,
} Zürich;
Kircheisen, Dr. Paul, Griesheim a./M.;
Kerp, Wilhelm,
Beavis, Charles,
Böddinghaus, Walter,
Voswinkel, Arnold,
Weyer, Heinrich,
} Bonn a./Rh.;
Förster, Adolf, Halle a./S.;
Ossipoff, Iwan, Paris;
Morgan, G. T., London;
Schwarz, B.,
Zimmer, H.,
} Berlin;
Zaleski, Prof. Dr. St. Szcz. von, Tomsk;
Scheurer-Kestner, Auguste, Paris;
Rosenberg, Albert, Berlin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Berg, préparateur à la faculté des sciences, Marseille (durch E. Duvillier und F. Tiemann);

Mallebrein, Dr. Friedrich, Mannheim, B. 7. 3 (durch A. Bernthsen und H. Caro);

Croasdale, Stuart, Lafayette College, Easton, Pa., U. S. A. (durch Ed. Hart und Ed. H. Keiser);

Nemst, Dr. Walther, II. chem. Labor., Leipzig (durch W. Ostwald und J. Wagner);

Broemme, Dr. W., 2 New Lane, Middleton, Lancashire (durch A. Rée und W. H. Claus);

Frankel, Lee K., Philadelphia, Pa., U. S. A. (durch E. F. Smith und S. P. Sadtler);

Wendt, Gustav, Borsigstr. 25, I., Berlin (durch M. Dennstedt und M. Schöpff);

Holz, Apotheker Max, hygien. Institut, Greifswald (durch H. Schwanert und H. Limpricht);

Schmidt, Dr. Alb., Fennstr. 11/12, Berlin (durch J. F. Holtz und R. Daum);

Busch, Albert,
Villiger, Victor,
Schulthess, Oscar,
Kübli, Rudolph,
} Ecole de chimie Genève (durch C. Gräbe und S. Levy);

Scharrer, Johannes,
Cabolet, Hugo,
Werth, Max,
Töping, Carl,
} Univers.-Laborat., Erlangen (durch O. Fischer und A. Blank);

Stahl, J., Neue Werderstr. 3, Rostock (durch O. Jacobsen und A. Töhl);

Mäckler, Herrmann,
Ernst, Otto,
} Univers.-Laborat., Basel (durch R. Nietzki und J. Piccard);

Hundt, Chr.,
Wagemann, K. E.,
Kröber, Th.,
Sieber, Josef,
Ahrens, Felix,
} Univers.-Laborat., Kiel (durch A. Ladenburg und L. Rügheimer);

More, C. C., Esq., 125 Chester Road, Hartford near Northwich, Cheshire (durch C. Markel und A. Staub);

Pfeiffer, Dr. Otto, Chininfabrik, Waldhof bei Mannheim (durch O. Klein und L. Lederer);

Piotrowski, Seweryn, Tieckstr. 40, III, Berlin (durch O. Bergami und A. Bistrzycki);

Goldenring, Alfred, Linienstr. 154, Berlin (durch S. Gabriel und L. Hagelberg).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

26. v. Fehling, H. Neues Handwörterbuch der Chemie; fortgesetzt von C. Hell. Bd. V, Lieferung 10 (Propargylalkohol-Purpurine). Braunschweig 1888.

175. Bericht über die 4. (5., 6.) Versammlung der Freien Vereinigung Bayerischer Vertreter der angewandten Chemie zu Nürnberg. (Würzburg, München) 1885 (1886, 1887). Berlin 1886 (1887). (Von Hrn. A. Hilger.)

600. Jannasch, Paul. Gesammelte chemische Forschungen. I. Band. Göttingen 1888.

Der Vorsitzende: A. W. Hofmann.

Der Schriftführer: A. Pinner.

Protocoll der Vorstands-Sitzung

vom 20. Januar 1889.

Anwesend die Herren: J. Wislicenus, M. Dennstedt, S. Gabriel, A. W. Hofmann, J. F. Holtz, E. Jacobsen, G. Krämer, H. Landolt, C. Liebermann, A. Pinner, F. Tiemann, H. Wichelhaus, W. Will, O. N. Witt.

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

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

3. Zum stellvertretenden Redacteur wird Hr. Dr. F. von Dechend unter den im Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 24. Januar 1886 angeführten Bedingungen wiedergewählt und für denselben eine Remuneration von 2500 Mark pro 1889 bewilligt.

4. Zum Ordner der Referate wird Hr. Dr. W. Will wiedergewählt und für denselben eine Remuneration von 2000 Mark pro 1889 bewilligt.

5. Pro 1889 werden für den Gehülfen des Schatzmeisters 1500 Mark, für den Gehülfen der Redaction 1200 Mark und für den Gehülfen des Secretariats 800 Mark bewilligt.

Die Remunerationen sind vierteljährlich pränumerando zu zahlen.

6. Für Herstellung des Registers des Jahrganges 1888 der »Berichte« werden dieselben Honorarsätze wie im Vorjahre bewilligt.

7. Zur Honorirung besonderer Dienstleistungen, deren die Redaction und das Secretariat zur Bewältigung des einlaufenden Materials von Zeit zu Zeit bedarf, wird der Redaction und dem Secretariat pro 1889 eine Summe von 900 Mark zur Verfügung gestellt.

8. Der Vorstand beschliesst, von Zeit zu Zeit namhafte Fachgenossen zu Vorträgen zu veranlassen, durch welche übersichtliche Darstellungen einzelner Gebiete oder practischer Anwendungen der Wissenschaft gegeben werden. Die durch solche Vorträge bezw. die Reisen der Vortragenden entstehenden Kosten sollen auf die Kasse der Gesellschaft übernommen werden.

9. Es wird beschlossen, für die Gesellschaft baldmöglichst die Rechte einer juristischen Person nachzusuchen, und eine aus den HHrn. J. F. Holtz, C. Scheibler und H. Wichelhaus bestehende Commission mit den vorbereitenden Schritten betraut.

10. Es wird beschlossen, zur Ergänzung von Lücken in der Bibliothek der Gesellschaft dem Bibliothekar alljährlich eine Summe bis zu 500 Mark und für das Jahr 1889 ausserdem noch 500 Mark, also im Ganzen bis zu 1000 Mark zur Verfügung zu stellen, wofür zumal wichtigere Monographien beschafft werden sollen. Die von dem Bibliothekar aufgestellte Liste der anzukaufenden Werke ist der Publications-Commission zur Genehmigung zu unterbreiten.

11. Auf Antrag des Hrn. Th. Poleck wird beschlossen, auf dem Umschlage des ersten Heftes jedes Jahrganges der »Berichte« eine Uebersicht über die in dem betreffenden Jahre stattfindenden Sitzungen der Gesellschaft abzudrucken.

Der Vorsitzende:	Der Schriftführer:
J. Wislicenus.	Ferd. Tiemann.

Mittheilungen.

40. C. Engler und Oscar Zielke: Einige weitere Derivate des Acetophenons.

[Aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule Karlsruhe.]

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

In der Absicht nach der Reaction, nach welcher wir früher aus Acetophenon zu der Mandelsäure gelangten[1]), durch Einwirkung von Alkalien auf ω-Dibrom-*p*-Nitroacetophenon die *p*-Nitromandelsäure darzustellen, machten wir einige Wahrnehmungen, die wir, da diese Untersuchungen nicht weiter fortgesetzt werden können, zur Veröffentlichung bringen.

Das *p*-Nitroacetophenon versuchten wir zuerst nach der Gevekohtschen Methode zu bereiten, erhielten aber nur geringe Ausbeute. Insbesondere die Darstellung der Kaliumverbindung des *p*-Nitrobenzoylacetessigesters bedingt grosse Verluste, wobei wir übrigens den bisherigen Angaben entgegen die Beobachtung machten, dass der *p*-Nitrobenzoylacetessigester in reinem Zustand bei gewöhnlicher Temperatur keine Flüssigkeit, sondern ein fester bei 54—55° schmelzender Körper ist. Günstigere Resultate ergab die Methode von Drewson[2]) mit Nitrophenylpropiolsäure und Schwefelsäure. Wir erhielten jedoch noch bessere Ausbeuten (etwa 25 pCt. der theoretischen), wenn wir statt der freien Säure den Aethylester, und die besten (ca. 50 pCt. der theoretischen), wenn wir nach dem von Perkin und Bellenot[3]) modificirten Verfahren arbeiteten. Lässt man *p*-Nitrophenylpropiolsäureester 10—12 Stunden bei 35—40° mit concentrirter Schwefelsäure stehen, so löst er sich vollständig darin auf, die erhaltene Lösung von *p*-Nitrobenzoylessigsäure giesst man in viel Wasser und kocht bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung. Das ausgeschiedene *p*-Nitroacetophenon krystallisirt man aus Schwefelkohlenstoff und darauf aus verdünntem Weingeist unter Anwendung von Thierkohle um.

Mit Phenylhydrazin bildet das Keton eine Verbindung, die, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 132° schmilzt (gefunden 12.20 pCt. Stickstoff, berechnet 12.12 pCt.).

---

[1]) Engler und Wöhrle, diese Berichte XX, 2202.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 212, 159.

[3]) Diese Berichte XVII, 326.

ω-Brom-*p*-Nitroacetophenon, $C_6H_4(NO_2).CO.CH_2Br$, wird erhalten durch langsames Vermischen molecularer Mengen Nitroacetophenons und Brom, beide in Eisessig gelöst, zuletzt Kochen der Mischung und Ausscheidung des Ketons mit Wasser, wobei die Hauptmasse auskrystallisirt; den Rest fällt man durch weiteren Wasserzusatz. Durch Lösen in Benzol und Vermischen der warmen Lösung mit Petroläther bis zur beginnenden Trübung erhält man das Bromid rein. Es krystallisirt in rosettenförmig vereinigten Nadeln vom Schmelzpunkt 98°, die löslich sind in Benzol, Aceton, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, Aether und heissem Alkohol.

	Gefunden	Berechnet
C	39.32	39.34 pCt.
H	2.58	2.46 »
Br	32.17	32.70 »

Mit Phenylhydrazin giebt das Monobromid eine in gelben Nadeln krystallisirende Verbindung.

p-Nitrobenzoylcarbinol, $C_6H_4(NO_2).CO.CH_2.OH$, erhält man aus der vorgehenden Verbindung durch Kochen mit Natriumacetat in Eisessiglösung, Verdünnen mit etwas Wasser und Weiterkochen. Die ausgeschiedene gelbe Masse wird abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisirt; sie schmilzt bei 121°.

	Gefunden	Berechnet
C	52.98	53.04 pCt.
H	4.38	3.87 »

Das Carbinol löst sich leicht in Alkalien beim Erwärmen. Mit Phenylhydrazin bildet es eine rothe krystallinische Masse.

ω-Dibrom-*p*-Nitroacetophenon, $C_6H_4(NO_2).CO.CHBr_2$. Da sich nach unseren Versuchen bei Einwirkung von Brom kein Tribromid zu bilden vermag, versetzt man die Lösung des Nitroacetophenons in Eisessig mit etwas mehr als der berechneten Menge Brom, kocht und verfährt dann zur Reindarstellung wie beim Monobromid. Das Dibromid krystallisirt aus Benzol und Petroläther in grossen dünnen quadratischen Tafeln, welche an der Luft rasch undurchsichtig werden, wahrscheinlich in Folge anfänglichen Gehalts an Krystallbenzol; vor der Analyse wurde deshalb mehrere Stunden bei 50—60° getrocknet. Schmelzpunkt 67.4°.

	Gefunden	Berechnet
C	29.43	29.72 pCt.
H	1.69	1.55 »
Br	49.11	49.53 »

Es löst sich leicht in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Eisessig und Aether, schwer in kaltem Alkohol und in Petroläther. Durch Kochen mit Wasser wird es nicht verändert.

Einwirkung von Alkalien auf Dibrom-*p*-Nitroacetophenon.

Nach Versuchen des Einen von uns mit Wöhrle bildet das Dibromid des *o*-Nitroacetophenons mit Alkalien *o*-Nitromandelsäure. Diese Reaction verläuft aber bei der Paraverbindung wesentlich anders. Erwärmt man das Dibromid mit Sodalösung, so erhält man eine dunkelgefärbte Flüssigkeit, aus welcher durch Säuren ein gelber Niederschlag erhalten wird. Durch Kochen mit Alkohol lässt sich daraus *p*-Nitrobenzoësäure ausziehen. Da ausserdem stark bromoformartiger Geruch auftritt, muss angenommen werden, dass ein Theil des Dibromides in analoger Weise wie bei der Einwirkung von Ammoniak auf Dibromacetophenon, wobei Benzamid und Methylenbromid entstehen[1]), in Nitrobenzoësäure und Methylenbromid zerlegt werde. Nur unter Anwendung der berechneten Menge ganz verdünnter Kalilauge (1 : 50) lässt sich etwas *p*-Nitromandelsäure erhalten. Nach zwölfstündigem Stehen des Dibromides mit der Kalilauge unter öfterem Umschütteln filtrirt man von dem ungelöst gebliebenen Dibromid ab, fällt die Nitrobenzosäure durch Ansäuern des Filtrates aus, und extrahirt aus der Lösung mittelst Aether die *p*-Nitromandelsäure, die aber durch wiederholtes Auflösen in Wasser von noch anhaftender Nitrobenzoësäure befreit werden musste. Nur der Vergleich mit einer auf anderem Wege dargestellten *p*-Nitromandelsäure machte die Identificirung möglich.

p-Azoxybenzoylameisensäure. Der in Alkohol unlösliche Rückstand des Einwirkungsproductes von Alkalien auf Dibrom-*p*-Nitroacetophenon giebt mit thiophenhaltigem Benzol und concentrirter Schwefelsäure eine kirschrothe Färbung, welche beim Verdünnen mit Wasser graublau wird, zugleich scheiden sich Flocken derselben Farbe ab. Da nach dieser Reaction die Vermuthung nahe lag, dass ein Derivat der Benzoylameisensäure vorhanden sei, welches sich durch Einwirkung von Alkalien auf Nitromandelsäure gebildet haben konnte, wurde die von uns nach anderer Methode gewonnene *p*-Nitromandelsäure bezw. deren Methylester mit Alkalien behandelt. In der That entstand hierbei das gleiche Product wie bei der Einwirkung der Alkalien auf das Dibromnitroacetophenon. Man erhält dasselbe rein, wenn man den Aethylester der *p*-Nitromandelsäure mit concentrirter Sodalösung kocht, das sofort sich ausscheidende Natriumsalz abfiltrirt, in heissem Wasser löst und mittelst Salzsäure die Säure ausscheidet, die dann noch aus Aether umkryystallisirt werden muss. Sie bildet gelbe Krystallkörner, die gegen 190° unter nachfolgendem Verpuffen schmelzen.

---

[1]) Engler und Hassenkamp, diese Berichte XVIII, 2241.

Das Kalium- und Ammoniumsalz sind leicht, das Natriumsalz schwer löslich, so dass dieses aus der wässrigen Lösung der Säure durch concentrirte Sodalösung als gelber krystallinischer Niederschlag gefällt werden kann. Die Salze der alkalischen Erd- und der Schwermetalle sind insgesammt schwer- oder unlöslich.

Der Methylester löst sich schwer in Alkohol, leichter in Benzol und Eisessig und krystallisirt aus letzterem Lösungsmittel in gelben Nädelchen vom Schmelzpunkt 173—175°, die erst bei 220° anfangen sich zu zersetzen.

Ausser der schon oben erwähnten Färbung mit thiophenhaltigem Benzol ist das Verhalten beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure charakteristisch, indem dabei ein mit bläulicher Flamme brennendes Gas, wahrscheinlich Kohlenoxyd, entweicht. Diese Reactionen sprechen für das Vorhandensein der Gruppe CO . COOH, da Benzoylameisensäure und viele ihrer Derivate sich ebenso verhalten.

Die Verbrennung ergab:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{16}H_{10}N_2O_7$
C	56.51	56.27	56.11 pCt.
H	3.11	3.22	2.92 »

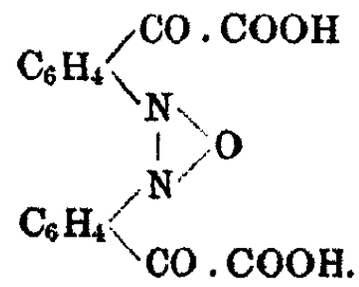
Der aus der Säure dargestellte Methylester wurde ebenfalls verbrannt:

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{14}N_2O_7$
C	58.22	58.37 pCt.
H	4.04	3.78 »

Demnach ist die neue Säure aus der *p*-Nitromandelsäure wahrscheinlich nach folgender Reaction entstanden:

$$3\,(C_6H_4(NO_2)\,.\,CH(OH)\,.\,COOH = C_{16}H_{10}N_2O_7 + C_6H_4\,.\,(NO_2)\,.\,CO\,.\,COOH.$$

Die Constitution der neuen Säure würde sein:



Die als Nebenproduct angenommene bisher nicht dargestellte *p*-Nitrobenzoylameisensäure konnte nicht isolirt werden. In der Voraussetzung, dass sie ebenso wie die entsprechende Ortho- und Metaverbindung in Wasser leicht löslich sei, suchten wir sie aus dem Filtrat der gefällten Azoxysäure mittelst Aether zu extrahiren; doch liess sich in der extrahirten Säure, welche grösstentheils aus unzersetzter *p*-Nitro-

mandelsäure zu bestehen scheint, nur durch die Rothfärbung mit Schwefelsäure ein Schluss auf die Anwesenheit einer Benzoylameisensäure ziehen, wobei zudem nicht ausgeschlossen ist, dass die Reaction durch einen Rest der Azoxysäure veranlasst sei.

Der merkwürdige Vorgang bei der Umwandlung der *p*-Nitromandelsäure, wobei unter dem Einfluss der Alkalien der Sauerstoff der Nitrogruppe die Seitenkette oxydirt, ist keineswegs ganz neu, da beispielsweise M. Jaffé bei der Destillation von *o*-Nitrobenzylalkohol mit wässrigem Kali Azoxybenzoësäure und *o*-Nitrotoluol erhielt. Ebenso beobachteten Bender und Schultz, dass *p*-Nitrotoluol-*o*-Sulfosäure durch Alkalien in Azoxystilbendisulfosäure umgewandelt wird; analog das *p*-Nitrotoluol in Azoxydistilben.

Eine Regelmässigkeit, etwa bedingt durch die Stellung der Nitrogruppe, scheint bei diesen Umwandlungen nicht vorhanden zu sein, denn während z. B. bei der Nitromandelsäure die Parastellung der Nitrogruppe erwähntes Verhalten bedingt, eine gleiche Reaction bei der Orthoverbindung nicht eintritt, ist es beim Benzylalkohol gerade die *o*-Nitroverbindung, bei welcher die Umwandlung in die Azoxyverbindung beobachtet wurde.

---

41. C. Engler und Oskar Zielke: Zur Darstellung der Nitromandelsäuren.

[Aus dem chem. Laboratorium d. techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingeg. am 9. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Da die directe Darstellung der Nitromandelsäuren wegen der leichten Oxydation der Säure beim Nitriren nicht gelingt, ist man auf die indirecten Wege angewiesen, von denen der durch Winkler — Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf Benzaldehyd —, sowie der von Wöhrle und dem Einen von uns angezeigte — Verseifung des Dibromacetophenons — als die practikabelsten erscheinen.

Die Orthonitromandelsäure nach der zuerst angedeuteten Methode darzustellen, ist von C. Beyer vergeblich versucht worden. Ihre Darstellung gelang uns jedoch auf dem zweiten Wege, durch Behandlung des ω-Dibrom-*o*-Nitroacetophenons mit verdünnten Alkalien. Der von uns gefundene hohe Schmelzpunkt (140°) gegenüber dem der Para- und Meta-Nitrosäure (126 bezw. 119—120°), insbesondere auch die von uns bei der versuchten Darstellung der *p*-Nitromandelsäure aus dem Dibromid des Nitroacetophenons gemachten Erfahrungen

liess es uns nothwendig erscheinen, die von uns früher beschriebene Orthonitromandelsäure auch noch anderweitig zu identificiren.

Wenn man das von C. Beyer eingeschlagene Verfahren in folgender Weise modificirt, so gelingt es auch nach der Winckler'schen Reaction die *o*-Nitromandelsäure zu erhalten. Ganz trocknes Cyankalium wird mit der ätherischen Lösung des *o*-Nitrobenzaldehyds übergossen, Salzsäure in kleinen Portionen unter starker Abkühlung und Umschütteln zugesetzt. Man versetzt die ätherische Lösung mit einem Ueberschuss von Methylalkohol und leitet Salzsäuregas ein. Der salzsaure Imidäther fällt aus, wird abfiltrirt, mit Aether gewaschen und getrocknet, in Wasser gelöst, von einer geringen Menge Harz abfiltrirt, worauf aus dem Filtrat nach kurzer Zeit der *o*-Nitromandelsäure-Methylester sich entweder zuerst als hellgelbes, später erstarrendes Oel oder gleich in kleinen Kryställchen ausscheidet. Giebt man bei der Darstellung des Nitrils die Salzsäure rasch zu, so bleibt die freigemachte Blausäure im Wasser gelöst, ohne auf den Aldehyd eingewirkt zu haben. Durch Verseifen mit Schwefelsäure erhält man die *o*-Nitromandelsäure, die dann noch durch Lösen in Aether, Versetzen mit Petroläther und langsames Verdunsten der Lösungsmittel gereinigt wird.

	Gefunden	Berechnet
C	48.70	48.73 pCt.
H	3.93	3.55 »

Die Säure ist vollkommen identisch mit der früher aus Acetophenon erhaltenen; die Ausbeute beträgt 15—20 pCt. der theoretischen.

Der nach obiger Methode dargestellte Methylester löst sich leicht in Alkohol und in Aether, wenig in Ligroïn; er schmilzt bei 74.5°.

Die Paranitromandelsäure kann, wie in der vorhergehenden Mittheilung gezeigt ist, nur schwer durch Verseifung des ω-Dibrom-Nitroacetophenons dargestellt werden, weil sie selbst durch Einwirkung auch nur schwacher Alkalien unter Bildung der Azoxysäure zerlegt wird. Dagegen erhält man sie relativ leicht nach der modificirten C. Beyer'schen Methode aus dem Paranitrobenzaldehyd. Man arbeitet im Ganzen wie oben angegeben, bedient sich insbesondere auch bei Umwandlung des salzsauren Imidoesters der Methylverbindung, weil sich die Aethylverbindung nach Lösen des Chlorhydrates in Wasser so rasch ausscheidet, dass es nur schwer gelingt, von dem ungelösten Harz abzufiltriren. Zur Abspaltung der Paranitromandelsäure aus dem Ester bedient man sich am besten einer mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnten Schwefelsäure. Mit solcher Säure erhitzt, schmilzt der Ester und löst sich nach kurzem Kochen auf, worauf man der Lösung die Paranitromandelsäure mittelst Aether entzieht, diese

Lösung trocknet und mit Petroläther versetzt zur Krystallisation bringt. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	48.50	48.73 pCt.
H	3.59	3.55 »

Die Paranitromandelsäure löst sich in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser, in Aether, Aceton, Eisessig und Alkohol, schwer in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol und Ligroïn. Sie schmilzt bei 126°, wird aber durch längeres Erhitzen auf 100° schmierig. Durch Stehen in verdünnter alkalischer Lösung oder durch Kochen mit Sodalösung geht sie grossentheils in Azoxybenzoylameisensäure über, spaltet mit heisser Schwefelsäure Kohlenoxyd ab.

Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind leicht löslich. Das Baryumsalz bildet kleine Krystalle, das Kupfersalz federartige Nadeln, das Silbersalz, in Wasser sehr schwer löslich, ist leicht zersetzlich.

Der Aethylester wird durch Zersetzen des salzsauren Imidoäthers leicht rein erhalten, aus Ligroïn krystallisirt er in farblosen Nädelchen, welche bei 75—76° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
C	53.23	53.33 pCt.
H	4.88	4.88 »

Der Methylester krystallisirt aus Benzol in Prismen mit krummen Flächen. Schmelzpunkt 87°.

---

42. C. Engler und A. Bauer: Ueber die Einwirkung des Acetons auf Ortho- und Paraamidophenol.

[Aus dem chem. Laboratorium der techn. Hochschule Karlsruhe.]

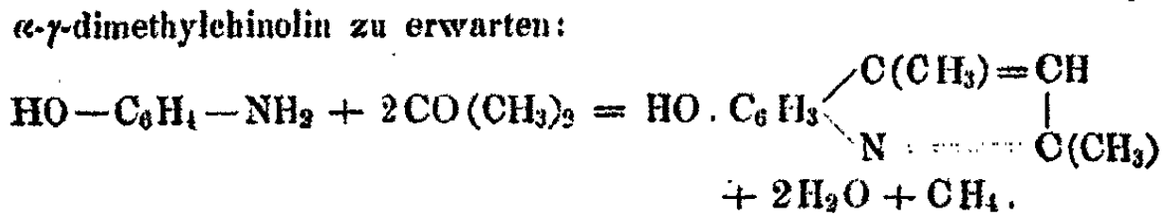
(Eingegangen am 9. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im weiteren Verfolg der im hiesigen Laboratorium ausgeführten Synthese von Chinolinkörpern durch Einwirkung von Aceton auf aromatische Amine[1]) liessen wir in der Absicht, Oxychinoline zu erhalten, Aceton auf die Amidophenole einwirken. Nach Analogie

---

[1]) Engler und Riehm, diese Berichte XVIII, 2245; Ann. Chem. Pharm. 238, 1—29.

der früher beschriebenen Reaction war dabei die Bildung von Oxy-α-γ-dimethylchinolin zu erwarten:



$$HO-C_6H_4-NH_2 + 2CO(CH_3)_2 = HO.C_6H_3\begin{cases} C(CH_3)=CH \\ N \cdots\cdots C(CH_3) \end{cases} + 2H_2O + CH_4.$$

Aceton und Ortho-Amidophenol: o-Oxy-α-γ-dimethylchinolin.

Bei 110° getrocknetes salzsaures o-Amidophenol wurde in zugeschmolzenen Röhren mit der 3fachen molecularen Menge Aceton 48 Stunden lang auf 170—180° erhitzt, worauf beim Oeffnen der Röhren grosse Mengen eines Gases entwichen, das nach unserer Analyse aus ca. 90 pCt. Methan bestand. Der braune Röhreninhalt wird mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, die letzten Reste durch Aceton in Lösung gebracht und das Ganze mit Wasserdampf behandelt, wobei insbesondere Aceton und seine Condensationsproducte übergehen und Harze sich ausscheiden, von welch' letzteren durch starkes Eindampfen und theilweises Neutralisiren mit Natronlauge noch mehr ausgeschieden werden muss. Aus der filtrirten Flüssigkeit fällt man dann die basischen Substanzen mit Sodalösung, deren Ueberschuss nach Möglichkeit zu vermeiden ist, filtrirt die gelbe, flockige Masse ab und wäscht sie mit heissem Wasser, bis sie halbflüssige Consistenz angenommen hat. Aus dem Filtrat kann man erhebliche Mengen unzersetzten Amidophenols wiedergewinnen. Den trockenen Rückstand löst man in absolutem Alkohol und versetzt sodann mit concentrirter Schwefelsäure; nach dem Erkalten hat man einen Brei sternförmig gruppirter Krystallnadeln, die man abfiltrirt und mit Alkohol und Aether bis zur Farblosigkeit wäscht. Aus den Mutterlaugen wird durch Aether ein Rest des Salzes gefällt, den man eventuell durch Auskochen mit Alkohol reinigt. Durch Lösen des Salzes in Wasser, Wegkochen des Alkohols und Versetzen der erkalteten Lösung mit Kaliumbichromat fällt ein reichlicher, citronengelber Niederschlag, den man abfiltrirt und mit kaltem Wasser auswäscht. Die Entfernung des Amidophenols muss eine vollständige sein, wenn der Niederschlag schön ausfallen soll. Man gewinnt durch Stehenlassen mit verdünnter Sodalösung die Base in Gestalt von Flocken, die nach einigen Tagen krystallinisch werden. In Aether gelöst und wieder verdunstet, erhält man sie in Gestalt eines Oels, welches rasch zu Gruppen von Krystallprismen erstarrt. Bei langsamem Verdunsten konnten Krystalle bis zur Grösse einer kleinen Haselnuss erhalten werden.

Die neue Verbindung ist in verdünnter Natronlauge, schwer in concentrirter, löslich, und diese Lösungen geben durch Zusatz von Diazochloriden orange- bis bordeauxrothe Fällungen. Der Farbstoff

aus β-Naphtylamin färbt aus saurer alkoholischer Lösung auf Seide ein röthliches Gelbbraun. Mit Eisenchlorid giebt die neutrale alkoholische Lösung der Base eine Grünfärbung, welche beim Erhitzen allmählich, durch Säuren sofort verschwindet. Die essigsaure Lösung zeigt geringe Färbung. Die Base ist leicht löslich in Aether, Benzol und Chloroform, weniger leicht in Petroläther, sehr leicht in Alkohol und in Aceton, in Wasser nahezu unlöslich. Mit Wasserdämpfen ist sie in geringem Maasse flüchtig, sublimirbar und besitzt den eigenthümlichen Geruch der Chinolinkörper, sowie intensiv bitteren Geschmack; die Lösungen der freien Base und der Salze zeigen keine Spur von Fluorescenz. Sie schmilzt bei 65°, destillirt unzersetzt bei 281° (uncorr.), wodurch sie leicht gereinigt werden kann. Nach Zusatz von Brom fällt aus der heissen, alkoholischen Lösung durch Wasser ein gelber, krystallinischer Niederschlag.

Die Analyse der freien Base ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{11}NO$
C	76.43	76.30 pCt.
H	6.36	6.36 »
N	8.37	8.09 »

Nach diesen Resultaten, sowie auf Grund der Bildungsweise und des Verhaltens der Base muss in derselben das *o*-Oxy-α-γ-dimethylchinolin vorliegen.

o-Oxy-α-γ-Dimethylchinolinbisulfat, $C_{11}H_{11}NO, H_2SO_4$, wird dargestellt wie oben beschrieben und bildet feine, seidenglänzende Nadeln ohne Krystallwasser, löst sich mit saurer Reaction in Wasser und ist daraus nicht umkrystallisirbar, in heissem, absolutem Alkohol ist es schwer löslich.

	Gefunden	Berechnet
SO_4	39.66	39.78 pCt.

Das Chlorhydrat erhält man in gelblichen, flachen Täfelchen aus einer Lösung der Base in heisser, concentrirter Salzsäure. Auch aus Alkohol krystallisirt es. In Wasser ist es sehr leicht löslich, nicht in Aether. Es sublimirt ohne zu schmelzen, und enthält kein Krystallwasser.

Das Platindoppelsalz, $(C_{11}H_{11}NO)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$, erhält man in Form hellgelber, seideglänzender Nadeln durch Versetzen einer Lösung der Base in mässig concentrirter Salzsäure mit Platinchlorid. Bei 110° verlieren sie Wasser und werden morgenroth.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	4.74	4.55 pCt.
Pt	24.67	24.53 »

Das Bichromat, $(C_{11}H_{11}NO)_2H_2Cr_2O_7$, bildet einen citronengelben, in kaltem Wasser schwer löslichen Niederschlag, aus mikro-

skopischen Nadeln bestehend. Beim Erwärmen und beim Stehen über Schwefelsäure färbt es sich graugelb, dann braun, mit warmem Wasser geht etwas in Lösung, um bald als dunkler Niederschlag auszufallen. In Alkohol löst es sich unter Zersetzung, Aether fällt dann ein braunes Pulver.

	Gefunden I. lufttrocken	Gefunden II. bei 70° getrocknet	Berechnet
C	44.68	46.35	46.56 pCt.
H	5.16	4.05	4.23 »
Cr	18.16	19.02	18.87 »

Die lufttrockene Substanz war demnach wasserhaltig, ob ein Krystallwassergehalt dem Salze zukommt, ist nicht zu entscheiden. Die Zusammensetzung liegt zwischen den Formeln mit einem und zwei Molekülen Krystallwasser.

Das Pikrat, $C_{11}H_{11}NO, C_6H_3N_3O_7$, wird als rein gelber Niederschlag beim Vermischen absolut alkoholischer oder ätherischer Lösungen der Bestandtheile erhalten. In Wasser ist es fast unlöslich, schwer löslich in heissem Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton. Es bildet Blättchen oder Prismen. Soda zerlegt es langsam, heisse Natronlauge schneller. Es bräunt sich bei 200°, schmilzt bei 207° und zersetzt sich vollends bei 210° unter heftiger Gasentwickelung.

	Gefunden	Berechnet
N	13.12	13.89 pCt.

Die Ausbeute an o-Oxy-α-γ-dimethylchinolin betrug im besten Falle 20 pCt. des Amidophenols, meist weniger, und wurde durch Zusatz von Salzsäure oder Chlorzink nicht erhöht. Dagegen ergiebt sich, wie wir uns überzeugten, eine bessere Ausbeute, wenn man, nach dem Vorgange C. Beyer's [1]) bei der Darstellung des α-γ-Dimethylchinolins, ein moleculares Gemisch von Aceton und Paraldehyd anwendet, welches man mit trockenem Salzsäuregas sättigt, wovo es sein halbes Gewicht aufnimmt, und 2—3 Tage stehen lässt, dann mit Amidophenol, $^2/_3$ der molecularen Menge, gelöst im 4fachen Gewicht concentrirter Salzsäure, vermischt und 6 Stunden lang auf dem kochenden Wasserbade oder im Sandbade erwärmt. Das Product wird auf die schon beschriebene Weise auf die Oxychinolinbase verarbeitet.

Es ist hier daran zu erinnern, dass bereits C. Beyer durch Schmelzen der Dimethylchinolinsulfonsäure mit Aetznatron ein Oxydimethylchinolin erhielt. Da directes Sulfoniren unter den von C. Beyer [2]) eingehaltenen Bedingungen als Hauptproduct Orthosulfonsäure liefert und die Schmelzpunkte der anderweitigen Oxychinoline bedeutend höher liegen, mussten wir bei dem niedrigen Schmelzpunkte

[1]) Journ. für prakt. Chem. [2] 31, 48; 33, 393.
[2]) Ebenda 33, 409.

des Beyer'schen Oxychinolins (44°) annehmen, dass dasselbe ein Orthooxychinolin sei. Weil aber dessen Schmelzpunkt mit dem unserer Orthobase nicht übereinstimmte, suchten wir durch Darstellung des ersteren beide Körper direct zu vergleichen; es ist uns aber bis jetzt nicht gelungen, das gesuchte Oxychinolin vom Schmelzpunkt 44° zu erhalten. C. Beyer (l. c.) betrachtet seine diesbezügliche Untersuchung noch nicht für abgeschlossen und wir hielten uns nicht für berechtigt, seiner in Aussicht gestellten näheren Untersuchung der Producte der directen Sulfonirung des α-γ-Dimethylchinolins und der daraus entstehenden Oxychinoline vorzugreifen, können aber bestätigen, dass bei der Behandlung des α-γ-Dimethylchinolins mit rauchender Schwefelsäure mehrere Sulfonsäuren entstehen. Beim Schmelzen des in Wasser schwerer löslichen Theils der Sulfonsäure mit Aetznatron erhielten wir keinen einheitlichen Körper, nur einmal gelang es, aus dem basischen Oel nach der Destillation Krystalle von einem Schmelzpunkte über 70° zu erhalten, die demnach mit unserem oben beschriebenen Oxychinolin nicht identisch sein können. Das Bichromat des obigen Körpers ist bedeutend beständiger, das Sulfat kann aus Wasser krystallisirt werden, das Bromid zeigt anderes Aussehen unterm Mikroskop, als das aus unserem o-Oxychinolin erhältliche. Die Grünfärbung der alkoholischen Lösung mit Eisenchlorid zeigt, dass wahrscheinlich eine Orthoverbindung vorliegt, wenn dies auch nicht mit Sicherheit erwiesen ist, und so muss die Frage nach der Constitution des C. Beyer'schen Oxychinolins eine offene bleiben. Vielleicht wird durch den Abschluss der Beyer'schen Untersuchung auch dieser Punkt aufgeklärt.

Aceton und Paraamidophenol: *p*-Oxy-α-γ-dimethylchinolin.

p-Amidophenol wurde mit der dreifachen Menge Aceton Tage lang auf 170—180° erhitzt, wobei ein nach einer Analyse aus rund 87 pCt. Sumpfgas bestehendes Gas in grosser Menge entwickelt wurde. Das Product wurde anfänglich in gleicher Weise verarbeitet, wie bei der Orthoverbindung beschrieben ist, vortheilhaft kann man das salzsaure Salz zur Krystallisation eindampfen. Letzteres, durch Filtration und Waschen mit concentrirter Salzsäure von der Mutterlauge getrennt, wird in Wasser gelöst und die Base mit der genauen Menge Soda gefällt. Durch Waschen mit heissem Wasser wird das Amidophenol entfernt und das Oxychinolin aus Alkohol umkrystallisirt, wobei man durch Thierkohle entfärbt. Sollte der Rückstand stark gefärbt sein, so empfiehlt es sich, durch Lösen in absolutem Alkohol und Fällen mit Schwefelsäure das Sulfat herzustellen und daraus die Base abzuscheiden. Die Mutterlaugen des salzsauren Salzes werden nach Neutralisirung und Filtration von Harzen in gleicher Weise verarbeitet. Die Ausbeute betrug ca. 12 pCt. der theoretischen.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{11}NO$
C	76.16	76.30 pCt.
H	6.43	6.36 »
N	8.50	8.09 »

Das Paraoxy-α-γ-dimethylchinolin bildet, aus Weingeist krystallisirt, Prismen oder Täfelchen, die bei 214° (uncorr.) schmelzen und über 360°, jedoch unter Zersetzung, destilliren. In kaltem und heissem Wasser ist die Base nahezu unlöslich, leicht in Alkohol, sehr leicht in Aceton, schwer in Aether, fast gar nicht in Benzol. In Säuren und kaustischen Alkalien (ausser Ammoniak) ist sie leicht löslich, Kohlensäure fällt die alkalischen Lösungen. Letztere geben mit Diazochloriden gefärbte Fällungen; die saure alkoholische Lösung des Farbstoffes aus β-Naphtylamin färbt Seide schön roth. Mit Eisenchlorid giebt die alkoholische Lösung der Base nur intensivere Braunfärbung. Salzsäure stellt die ursprüngliche Nuance wieder her. Mit Brom giebt sie ein durch Wasser fällbares, in heissem Wasser schmelzendes und amorph erstarrendes Bromid. Alle Lösungen schmecken intensiv bitter und zeigen keine Fluorescenz. Der Geruch ist schwach, der der Dämpfe stechend.

Das Chlorhydrat, $C_{11}H_{11}NO, HCl$, erhält man in Form schwach gelblicher Nadeln aus concentrirter Salzsäure, die sich in Wasser sehr leicht lösen, aus Alkohol krystallisirbar sind. Es enthält kein Krystallwasser und reagirt neutral, es sublimirt.

	Gefunden	Berechnet
Cl	16.41	16.91 pCt.

Das Platindoppelsalz, $(C_{11}H_{11}NO)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$, erhält man aus verdünnter Salzsäure in Form gelblicher, kugelförmiger Aggregate, die sich beim Stehen zu dunkelgelben flachen Nadeln vereinigen. In Wasser und Alkohol ist es schwer löslich, in concentrirter Salzsäure gar nicht. Es verliert bei 110° Wasser und färbt sich schwach orange, bei wenig höherer Temperatur zersetzt es sich.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	4.74	4.55 pCt.
Pt	24.88	24.53 »

Das neutrale Sulfat, $(C_{11}H_{11}NO)_2H_2SO_4$, entsteht beim Fällen alkoholischer Lösungen mit Schwefelsäure, auch aus concentrirter wässriger Lösung krystallisirt es. Es bildet weisse, seideglänzende Nadeln, selbst in heissem absolutem Alkohol fast unlöslich, und reagirt neutral. Es hat kein Krystallwasser.

	Gefunden	Berechnet
SO_4	21.28	21.62 pCt.

Das Pikrat fällt aus alkoholischer oder ätherischer Lösung und bildet aus heissem absolutem Alkohol gelbe Blättchen, manchmal auch

grössere Prismen. In Wasser ist es fast unlöslich, in anderen Lösungsmitteln (Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol) auch beim Kochen schwer löslich. Es schmilzt bei 225° unter Zersetzung, nach vorheriger Bräunung, und zersetzt sich wenige Grade höher vollständig unter heftiger Gasentwickelung.

	Gefunden	Berechnet
N	13.24	18.89 pCt.

Das Bichromat resultirte stets als bräunlicher, amorpher Niederschlag, der sich zur Analyse nicht eignete, im Uebrigen dem entsprechenden Salze der Orthobase glich. Aus ganz verdünnten Lösungen des schwefelsauren Salzes schieden sich beim Stehen bräunliche Krystallnadeln des Bichromats ab, ihre Menge war stets sehr gering.

Durch Zusatz von Condensationsmitteln, wie Salzsäure, Chlorzink, lässt sich die Ausbeute nicht erhöhen, dagegen liefert auch die Einwirkung eines Gemisches von Aceton und Acetaldehyd auf das *p*-Amidophenol eine bessere Ausbeute an *p*-Oxydimethylchinolin. Ueber die Ausführung gilt das bei der Orthoverbindung Gesagte.

---

43. W. Staedel: Ueber Nitro-*m*-Kresole.

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

Die Nitrirung des *m*-Kresols liefert, wie ich vor einigen Jahren gezeigt habe [1]), zwei Mononitro-*m*-Kresole, deren resp. Schmelzpunkte bei 56° und 129° liegen. Ersteres ist flüchtig mit Wasserdämpfen, letzteres nicht. Die wahrscheinlichen Formeln beider Verbindungen habe ich schon früher angegeben. Inzwischen angestellte Versuche haben die Richtigkeit meiner bezüglichen Voraussetzungen ergeben.

Das flüchtige Nitro-*m*-Kresol, Schmelzpunkt 56°, ist *o*-Nitro-*m*-Kresol, $C_6H_3\overset{1}{O}HC\overset{3}{H}_3N\overset{6}{O}_2$, das nichtflüchtige, Schmelzpunkt 129°, ist *p*-Nitro-*m*-Kresol, $C_6H_3\overset{1}{O}HC\overset{3}{H}_3N\overset{4}{O}_2$.

Es wurden Salze und Aether dieser Nitro-Kresole, sowie das *p*-Amido-*m*-Kresol, dessen Salze und Acetverbindung dargestellt. Die Aethyl-Aether beider Nitro-Kresole lieferten beim Nitriren denselben

[1]) Ann. Chem. Pharm. 217, 51.

Dinitro-*m*-Kresyläther, $C_6H_2\overset{1}{O}C_2H_5\overset{3}{C}H_3\overset{4}{N}O_2\overset{6}{N}O_2$. Die beiden Mononitroäthyläther gaben die beiden Nitrotoluidine, $C_6H_3\overset{1}{N}H_2\overset{3}{C}H_3\overset{6}{N}O_2$ und $C_6H_3\overset{1}{N}H_2\overset{3}{C}H_3\overset{4}{N}O_2$, der Dinitroäther das Dinitrotoluidin, $C_6H_2\overset{1}{N}H_2\overset{3}{C}H_3\overset{4}{N}O_2\overset{6}{N}O_2$. Diese nitrirten *m*-Toluidine wurden entamidirt und so *p*-Nitrotoluol, *o*-Nitrotoluol und *o*-*p*-Dinitrotoluol gewonnen. Das oben erwähnte *p*-Amido-*m*-Kresol gab mit Chlorkalk leicht ein Chlorchinonimid.

Alle hier genannten neuen Körper wurden analysirt und genau untersucht. Wie ersichtlich ist durch deren Untersuchung die Constitution der Nitro-*m*-Kresole völlig aufgeklärt.

Die Bearbeitung des *p*-Amido-*m*-Kresols, welche Hr. Anton Keller ausgeführt hat, ist bereits vor 2 Jahren beendet gewesen; die übrigen Substanzen hat Hr. Adalbert Kolb dargestellt, der seine Untersuchung im October vorigen Jahres abschliessen konnte. Die ausführliche Veröffentlichung erfolgt in Bälde und hat diese Mittheilung den Zweck den beiden genannten Herren die Priorität in dieser Sache zu wahren mit Rücksicht auf eine jüngste Publication der HHrn. Ad. Claus und J. Hirsch[1]) über denselben Gegenstand.

---

44. P. Jannasch und G. Calb: Ueber die Zusammensetzung des Turmalins.

(Eingegangen am 24. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Resultate, welche der eine von uns bei der Ausführung verschiedener neuer Mineralanalysen und der Wiederholung bereits früher von Anderen publicirter erzielte[2]), waren die Veranlassung zu einer Wiederaufnahme einer genauen Untersuchung des Turmalins, deren erste Ergebnisse den Inhalt der folgenden vorläufigen Mittheilung bilden.

Den Hauptschwerpunkt der Arbeit legten wir gleich von Anfang an in eine möglichst richtige Bestimmung sämmtlicher darin vorkommender Bestandtheile, was bei den älteren Analysen einerseits in

---

[1]) Journ. für prakt. Chem. N. F. 39, 59.

[2]) Neues Jahrbuch der Mineralogie etc. 1882, Bd. II, 269; 1884, Bd. II, 206; 1885, Bd. I, 92; 1883, Bd. II, 123; 1884, Bd. I, 270; 1887, Bd. II, 39; 1888, Bd. I, 196; diese Berichte XX, 346.

Folge der Anwendung noch nicht endgültig bewährter Vorschriften zum Theil nicht vollkommen genug, andererseits aus völligem Mangel an wirklich brauchbaren Methoden überhaupt nicht direct geschehen war, wie beispielsweise die quantitative Ermittelung der Borsäure und des Wassers. — Wir wollen hier nur die hauptsächlichsten von uns zur Erreichung des gesteckten Zieles angewandten Methoden kurz ihrem Princip nach erwähnen, deren specielle Beschreibung aber erst in einer später erscheinenden längeren Abhandlung des Genaueren zur Mittheilung bringen. — In erster Linie ist vor Allem die directe Bestimmung der Borsäure und des Wassers hervorzuheben.

Die Bestimmung der Borsäure erfolgte nach dem Marignac-Bodewig'schen Verfahren[1]): Abscheidung derselben als Calciumborat und Bestimmung der darin befindlichen Magnesia, Kieselsäure und Chlorspuren. Die wiederholte Ausführung dieser Bestimmung hat uns die Bedingungen kennen gelehrt, vermittelst welcher man sicher zu recht guten Resultaten gelangt. Erheblichere Schwierigkeiten bereitete uns die genaue Ermittelung des in dem Turmalin enthaltenen Wassers, welches früher nur auf dem Wege des Glühverlustes bestimmt wurde. Wie wenig zuverlässig eine derartige Methode gerade bei dem Turmalin sein muss, welcher sehr häufig fluorhaltig ist und meist grössere Mengen von Eisenoxydul, welche sich in starker Glühhitze höher oxydiren können, enthält, liegt auf der Hand. Die einzige vorhandene, annähernd zuverlässige Resultate liefernde directe Bestimmung des Wassers, welche für Fälle, wie der unsrige, zur Verfügung stand, war die Methode von Sipöcz[2]), der in geeigneten Apparaten das feine Mineralpulver mit einem Gemisch von Kalium- und Natriumcarbonat aufschmilzt und das hierbei frei werdende Wasser im vorgelegten Chlorcalciumrohr auffängt. Die Methode ist ziemlich umständlich und erfordert viel Uebung und Geschicklichkeit, trotz welcher man nicht immer das Anziehen von Feuchtigkeit durch das Kaliumcarbonat völlig ausschliessen kann, so dass die Resultate häufig etwas zu hoch ausfallen. Diese Weitläufigkeiten veranlassten den Einen von uns zur Anstellung besonderer Versuche im Interesse der Auffindung eines einfacheren und stets sicheren Verfahrens für die directe Ermittelung des Wassers bei Mineralien, welche, ähnlich dem Turmalin, dasselbe erst bei sehr hohen Hitzegraden verlieren und dabei gleichzeitig auch andere flüchtige Verbindungen ($SiFl_4$, BFl_3, $FeCl_3$ etc.) abgeben können. Eine besondere Versuchsreihe führte zu einer verhältnissmässig einfachen und vollkommen zuverlässige Resultate liefernden Methode, welche darin besteht, dass man das feine Mineralpulver innig

[1]) Groth's Zeitschr. f. Krystallographie etc. 1883, VIII, 211 und Neues Jahrb. f. Mineralogie etc. 1884, Bd. II, 14 (Referat).

[2]) Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chemie XVII, 207.

mit gepulvertem Bleichromat mischt und im schwer schmelzbaren Verbrennungsrohr heftig glüht (cf. die folgende Abhandlung).

Die allergrösste Mühe und die meiste Zeit kostete aber die Auffindung eines Verfahrens, in dem Turmalin die Menge des Eisenoxyduls festzustellen zur endgültigen Entscheidung der Frage, enthält der Eisenturmalin alles Eisen einzig und allein in Form von Oxydul, oder tritt in ihm resp. in einzelnen Varietäten desselben gleichzeitig auch das Eisenoxyd in kleineren oder grösseren, in constanten oder variablen Quantitäten auf. Zahlreiche Versuche führten uns dazu, sehr fein geschlämmtes Material in geschlossenen Röhren mit Schwefelsäure nach Mitscherlich [1]), oder mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Flussäure nach Suida [2]) aufzuschliessen. Die günstigen Resultate, welche wir auf diese Weise gewannen, mag ein Vergleich unserer Eisenoxydulwerthe gegenüber früheren Bestimmungen zeigen.

Bezüglich der Bestimmung der Alkalien, wozu wir das feine Mineralpulver unter besonderen, von uns ausprobirten Bedingungen nach dem Vorgange von H. Rose mit Ammoniumfluorid aufschlossen, ferner derjenigen des Fluors und der Trennung der übrigen Bestandtheile des Turmalins wollen wir an dieser Stelle auf unsere demnächst erscheinende ausführlichere Arbeit über die Zusammensetzung des Turmalins verwiesen haben, desgleichen auch hiermit auf die specielle Ausrechnung unserer am Schluss mitgetheilten Analysen, welche erforderlich war, um eine allgemeine Formel für das Mineral aufzustellen.

Als wir bereits die grössere Zahl unserer Analysen vollendet hatten, erschien die ausführliche Arbeit von Riggs [3]) über denselben Gegenstand. Ein Vergleich unserer Resultate mit denen dieses Chemikers wird leicht erkennen lassen, wo wir uns mit ihm in Uebereinstimmung befinden und wo wir von einander abweichen. Ueber alle diese Punkte finden sich in unserer Hauptarbeit eingehende Besprechungen vor. In der Hauptsache sind wir zu derselben Thatsache, einer gleichen allgemeinen Turmalinformel, gelangt, in den besonderen Verhältnissen der Specialformeln aber treten entsprechende Verschiedenheiten zu Tage. Gemeinsam mit Riggs haben wir nur die Turmaline von Pierrepoint [4]) und von Brasilien, von letzterem sicherlich andere Varietäten analysirt, ein weiterer Theil unseres Materials wurde früher bereits von Rammelsberg untersucht, und mehrere Turmalinanalysen sind ganz neu. Unsere Resultate stellen sich wie folgt:

---

[1]) Journ. f. pract. Chemie 81, 108; 88, 455 u. Zeitschr. f. analyt. Chemie von Fresenius, I, 56.

[2]) Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chemie XVII, 213.

[3]) American Journ. of science 1888, XXXV, 35.

[4]) cf. unsere ausführl. Abhandlung.

I. Turmalin von Snarum (schwarz).	II. Alabaschka (schwarz, im Dünnschliff dunkelblau).	III. Piedra blanca (schwarz).
SiO_2 . . . . 35.64 pCt.	35.41 pCt.	34.73 pCt.
B_2O_3 . . . 9.93 »	10.14 »	9.64 »
TiO_2 . . . . 1.10 »	— »	0.30 »
Fl . . . . . — »	0.28 »	0.47 »
Al_2O_3 . . . 29.41 »	33.75 »	31.69 »
Fe_2O_3 . . . 2.90 »	— »	3.18 »
FeO . . . . 6.56 »	13.42 »	10.14 »
MnO . . . Spuren	Spuren	0.16 »
CaO . . . . 1.65 »	0.17 »	0.36 »
MgO . . . 8.00 »	1.57 »	3.47 »
Li_2O . . . . — »	— »	— »
K_2O . . . . 0.16 »	0.34 »	0.15 »
Na_2O . . . 3.03 »	2.08 »	2.85 »
H_2O . . . . 2.94 »	3.41 »	3.44 »
101.32 pCt.	100.57 pCt.	100.58 pCt.
Specifisches Gewicht bei 22° C. = 3.134.	Specifisches Gewicht bei 22° C. = 3.138.	Specifisches Gewicht bei 23° C. = 3.173.

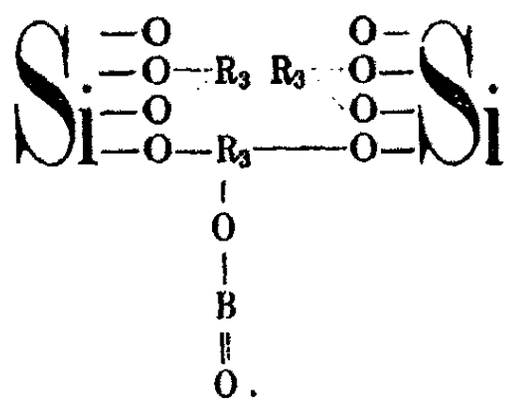
IV. Tamatawe (schwarz).	V. Mursinsk (schwarz).	VI. Ohlapian (schwarz).
SiO_2 . . . . 35.48 pCt.	34.88 pCt.	35.69 pCt.
B_2O_3 . . . 9.49 »	8.94 »	9.84 »
TiO_2 . . . 1.22 »	0.27 »	0.86 »
Fl . . . . . 0.33 »	0.51 »	— »
Al_2O_3 . . . 25.83 »	34.58 »	30.79 »
Fe_2O_3 . . . 6.68 »	— »	3.65 »
FeO . . . . 7.99 »	14.40 »	5.46 »
MnO . . . . Spuren	0.24 »	Spuren
CaO . . . . 2.03 »	0.20 »	1.54 »
MgO . . . 6.90 »	1.32 »	8.12 »
Li_2O . . . . — »	— »	— »
K_2O . . . . 0.29 »	0.05 »	0.27 »
Na_2O . . . 1.92 »	2.70 »	2.53 »
H_2O . . . . 2.58 »	2.87 »	3.20 »
100.74 pCt.	100.96 pCt.	101.95 pCt.
Specifisches Gewicht bei 20.5° C. = 3.195.	Specifisches Gewicht bei 20° = 3.210.	Specifisches Gewicht bei 25.3° C. = 3.084.

VII. Buchworth (Australien. Schwarz).		VIII. Barrado Perahy (Brasilien. Grün).	IX. Brasilien (Grün. Andere Krystalle).
SiO_2	35.50 pCt.	37.40 pCt.	37.05 pCt.
B_2O_3 . . .	8.34 »	10.74 » *)	9.09 »**)
TiO_2	— »	— »	— »
Fl	0 77 »	0.98 »	1.15 »
Al_2O_3 . . .	34.39 »	39.02 »	40.03 »
Fe_2O_3 . . .	— »	— »	— »
FeO	14.26 »	2.35 »	2.36 »
MnO	Spuren	2.57 »	2.35 »
CaO	Spuren	0.60 »	0.47 »
MgO . . .	0.51 »	0.20 »	0.32 »
Li_2O	— »	1.33 »	0.60 »
K_2O	Spuren	0.29 »	Spuren
Na_2O . . .	3.43 »	3.59 »	3.18 »
H_2O	3.34 »	3.08 »	3.23 »
	100.54 pCt.	102.15 pCt.	99.83 pCt.
Specifisches Gewicht bei 23.5° C. = 3.173.		Specifisches Gewicht bei 23° C. = 3.029.	

Aus den obigen Analysen berechnet sich die allen Turmalinen gemeinschaftliche Formel eines einfachen Bor-orthosilicates

$$R_9 . BO_2 . (SiO_4)_2,$$

welche in der folgenden Structur einen Ausdruck finden würde:



Ob mit der Rigg'schen Arbeit und der unsrigen der Schlüssel zur richtigen Deutung der chemischen Constitution der Turmaline gefunden worden ist, kann bei der relativ geringen Anzahl von genauen Analysen

*) Die Borsäure ist hier offenbar zu hoch gefunden worden, daher das ungewöhnliche Plus in der Analyse.

**) Eine zweite Borsäurebestimmung ergab = 9.08 pCt.

nicht unbedingt bejaht werden, vielmehr sind die Ergebnisse weiterer Analysen abzuwarten, ehe sich diese Frage als definitiv abgeschlossen betrachten lässt. Da uns noch eine Anzahl prachtvoller und frischer Exemplare, theilweise von neuen Fundorten, zur Verfügung steht, so gedenken wir die Arbeit fortzuführen.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

---

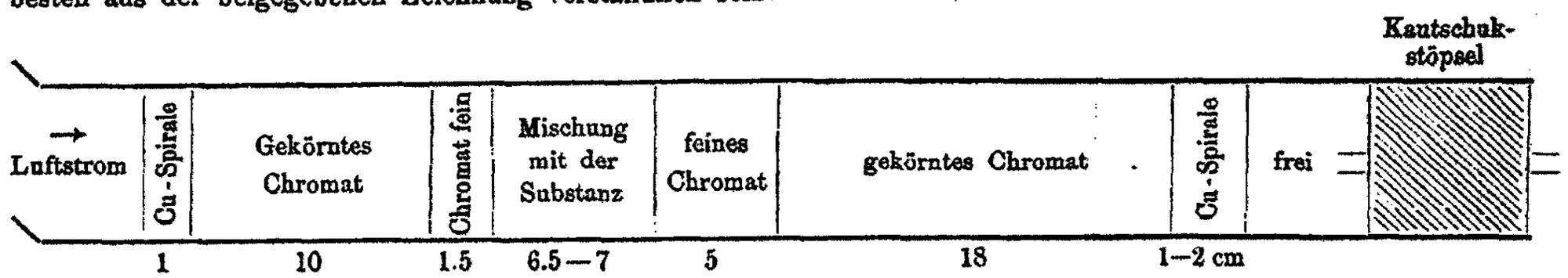
45. P. Jannasch: Ueber eine neue Art der Bestimmung des Wassers in Silikaten, wie in Turmalin, Vesuvian, Glimmer und ähnlichen Mineralien.

(Eingegangen am 24. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der Umstand, dass wir zur Bestimmung des Wassers in Mineralien von der chemischen Natur des Turmalins, des Vesuvians u. s. f. nur eine einzige annähernd zuverlässige, aber recht umständliche Methode, diejenige von Sipöcz (cf. vorhergehende Abhandlung) besitzen, veranlasste mich zu einer Reihe von Versuchen zur Auffindung eines bequemeren Verfahrens als das erwähnte. Nach vielen vergeblichen Proben mit Alkalicarbonat, Bleioxyd, Kupferoxyd u. s. w., welche mich alle wenig befriedigten, fand ich schliesslich im Bleichromat eine vorzüglich geeignete Verbindung zur Erreichung meiner Absicht. Durch eine innige Mischung von Bleichromat und dem betreffenden Silicatpulver ist man im Stande, eine vollständige Aufschliessung des Minerals zu bewerkstelligen, der Art, dass sich Bleisilicat bildet und nun alles Wasser in Freiheit gesetzt wird, während gleichzeitig vorhandene Halogene, oder andere saure Gruppen an das Blei gebunden zurückbleiben. So viel mir bekannt ist, sind bereits vereinzelte Bestimmungen in dem obigen Sinne mit Bleioxyd gemacht, indessen niemals für die in Rede stehenden Mineralanalysen in eine allgemein brauchbare Form gebracht worden. Gegen das Bleioxyd spricht besonders sein zu niedriger Schmelzpunkt, bei einer Temperatur, welche wohl schwerlich genügt, um unter ihrer Einwirkung Mineralien von der ungemein grossen Beständigkeit des Turmalins, gewisser Glimmer u. s. w. vollkommen chemisch zersetzen zu können, und bei höherer Glühhitze würde sich die Schmelze mit dem Glase oder dem Porcellan verbinden. Es besitzt das Bleioxyd überhaupt nicht die vortheilhaften Eigenschaften, welche gerade das Bleichromat für den gedachten Zweck so auszeichnen.

Die Art der Ausführung meiner Wasserbestimmungsmethode für Silicate geschieht wie im Folgenden genau beschrieben ist.

Ich benutze hierzu dünnwandige Kaliglasröhren von 10—12 mm im Lichten und gebe ihnen die Form eines kurzen Verbrennungsrohres. Die Länge des Rohrs beträgt 46—47 cm (exclusive Bajonet), die des Bajonets in der Längenausdehnung 12 cm. Das vorherige Ausglühen des Bleichromats, das Trocknen der Röhre, sowie deren Füllung erfolgt genau nach den bei der Elementaranalyse üblichen Regeln. Die Art der Füllung wird wohl am besten aus der beigegebenen Zeichnung verständlich sein:



Die anfänglich mit Vesuvian und Turmalin ausgeführten Bestimmungen gaben keineswegs brauchbare Resultate, dieselben fielen viel zu niedrig aus. Es lag das daran, dass ich das Mineralpulver nicht fein genug genommen und mit zu wenig Bleichromat gemischt hatte, auch war die Glühhitze nicht hoch genug getrieben worden und von zu kurzer Dauer gewesen. Das sehr feine, zuvor eine Stunde über Chlorcalcium getrocknete Mineralpulver muss mit einer grösseren Menge von ebenfalls feinem Chromat innig gemischt werden, so dass die im Rohr befindliche Schicht des Gemenges mindestens eine Länge von 6.5—7 cm einnimmt. Nachdem man nun das Rohr völlig beschickt und einen Gang geklopft hat, bringt man dasselbe in einen kurzen Verbrennungsofen mit circa 20 hohe Flammen liefernden Rundbrennern, legt vor das Calciumchloridrohr ein gleichgestaltetes gewogenes Natronkalkrohr und vor dieses noch ein kleines U-förmiges Schutzrohr mit Kalistückchen, Hierauf stellt man die Verbindung des offenen Bajonets mit einem guten Trockenapparat (Kalilauge, concentrirte Schwefelsäure, Kali in Stücken und

gekörntes Chlorcalcium) und einem Luftgasometer her. Indem man nun einen langsamen, wasserfreien Luftstrom (etwa 100 Blasen pro Minute) durch den Apparat leitet, beginnt man mit der Erhitzung, die im Wesentlichen wie bei einer Verbrennung gehandhabt wird. Nachdem die erste Schicht bis fast zur Substanz hin in voller Gluth sich befindet, desgleichen der Endtheil der Röhre, kann man verhältnissmässig rasch die sämmtlichen Flammen öffnen. Die Schicht mit der Substanz muss möglichst stark geglüht werden, der Art, dass dieselbe wie auch das benachbarte Chromat vollkommen zusammenschmilzt. Von dem Zeitpunkte der höchsten Gluth an muss noch mindestens $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde so kräftig wie möglich geglüht werden. Während die Hauptmenge Wasser im Chlorcalciumrohr auftritt, beschleunigt man in etwas den Luftstrom (ca. 150 Blasen pro Minute), kehrt aber später wieder zu dem langsamen Strome zurück. Es empfiehlt sich bei dieser Art des heftigen Glühens auf einige Vorsichtsmaassregeln die Aufmerksamkeit zu lenken, weil sonst Fehlerquellen das Resultat beeinträchtigen können; hierzu gehört, dass das Bajonet weit genug aus dem Ofen hervorragt, ebenso wie der vorderste Theil des Rohrs; ein am Anfang des Ofens angebrachter Schutzschirm ist gleichfalls nicht zu entbehren; ferner lasse man die erste vorderste, linksseitig zum Luftstrome befindliche Kachel weg und da, wo die Substanz liegt, decke man eine Kachel über den Ofen; alle übrigen Kacheln müssen aber dicht aneinander gestellt sein. Nach vollendeter Operation werden die Apparate erst nach Verlauf einer Stunde gewogen. Bemerken will ich am Schlusse noch, dass meine Methode nebenbei den schätzenswerthen Vortheil bietet, gleichzeitig eine Kohlensäurebestimmung damit verbinden und so die vorliegende Substanz auf kleine Beimengungen an Carbonaten controliren zu können. Die betreffenden Gewichtszunahmen des vor dem Chlorcalciumrohre befindlichen Natronkalkrohrs fallen ganz genau aus, wie mir viele besondere Bestimmungen zeigten.

Beleganalysen.

I. 0.9891 g Turmalin von Alabaschka lieferten = 0.0338 g Wasser = 3.41 pCt. Der Glühverlust dieses fluorhaltigen Turmalins (0.28 pCt. Fl) ergab = 3.36 pCt.

II. 0.6525 g Turmalin von Mursinsk gaben = 0.0188 g Wasser = 2.88 pCt. Der Glühverlust dieses fluorhaltigen Turmalins (0.51 pCt.) gab 2.58 pCt.

III. 0.8564 g grüner Turmalin von Brasilien gaben = 0.0277 g Wasser = 3.23 pCt. Dieser Turmalin enthielt = 1.15 pCt. Fl und der Glühverlust betrug = 4.27 pCt.

Entsprechend einer sehr sorgfältig ausgeführten Bestimmung nach Sipöcz wurden erhalten von 0.5276 g derselben Substanz = 0.0184 g Wasser = 3.49 pCt.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

46. S. Gabriel: Ueber einige Abkömmlinge des Trimethylendiamins.

[Aus dem Berliner Univ.-Laborat. No. DCCXXIII.]

(Eingegangen am 28. Januar.)

In seiner Abhandlung »Ueber Einwirkung von Phtalimidkalium auf einige sauerstoffhaltige Halogenverbindungen« hat C. Goedeckemeyer[1]) u. A. die Darstellung des salzsauren α-Diamidohydrins (Oxytrimethylendiamins) $CH(OH).(CH_2NH_2)_2.2HCl$ beschrieben, welche nach dem im hiesigen Laboratorium mehrfach angewandten Verfahren[2]) vorgenommen worden ist.

In der Absicht, zu einem halogenhaltigen Diamin zu gelangen, habe ich das genannte Chlorhydrat bezw. die Diphtalylverbindung, aus welcher es entsteht, einigen Versuchen unterworfen, von welchen die vorliegende Mittheilung handeln soll.

Was zunächst die Darstellung des β-Oxytrimethylendiphtalimids, $CH(OH)(CH_2.NC_8H_4O_2)_2$ angeht, so empfiehlt es sich, 13 g α-Dichlorhydrin mit 37 g Phtalimidkalium innig zu verreiben, wobei eine klümprige Masse entsteht, und dann wie a. a. O. bereits angegeben worden ist, auf 140—150° im Kolben am Luftkühlrohr zu erhitzen; sobald die Einwirkung sich bemerkbar macht, taucht man den Kolben, um eine Ueberhitzung zu vermeiden, in ein zweites, etwa 100° warmes Paraffinbad, und vollendet darnach die Umsetzung durch etwa ½ stündiges weiteres Erhitzen auf etwa 160—180°. Nach völligem Erkalten wird der Kolben zertrümmert, der steinharte Kuchen in möglichst kleine Stücke zerschlagen und mit einer Mischung von 150 ccm Eisessig und 20—30 ccm Wasser gekocht, bis sich das Ganze gelöst hat. Die bräunliche Lösung gesteht beim Erkalten zu einem Krystallbrei von Oxytrimethylendiphtalimid (Schmelzpunkt 204°), den man absaugt, mit verdünntem Alkohol und schliesslich zur Entfernung des mitausgeschiedenen Chlorkaliums mit Wasser auswäscht. Die Ausbeute beträgt etwa 18 g = 50 pCt. der berechneten Menge.

Verhalten des Oxytrimethylendiphtalimids.

1. Salzsäure. Nach Goedeckemeyer wird der Diphtalylkörper durch Salzsäure bei 165° in Phtalsäure und salzsaures Oxytrimethylendiamin zerlegt. Da nun, wie ich früher[3]) gezeigt habe, die Phtalylverbindung des Oxäthylamins, d. i. Oxäthylphtalimid durch rauchende Salzsäure bei 200° unter Bildung von Chloräthylamin zer-

[1]) Diese Berichte XXI, 2684.
[2]) Gabriel, Diese Berichte XX, 2224.
[3]) Diese Berichte XXI, 573.

fällt, so habe ich die Diphtalylverbindung mit 3—4 Th. rauchender Salzsäure 3 Stunden lang ebenfalls auf 200° erhitzt, in der Hoffnung, ein Chlortrimethylendiamin zu erhalten: es hatte sich indess salzsaures Oxytrimethylendiamin gebildet.

2. Bromwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1.49. Wird die Diphtalylverbindung (5 g) mit 15 ccm Bromwasserstoffsäure 3 Stunden auf 200—210° erhalten, dann der Rohrinhalt mit kaltem Wasser verdünnt, filtrirt und das Filtrat bei 100° zur Trockene gebracht, so erhält man eine Salzmasse ($4^1/_2$ g), welche sich in 15 ccm siedendem 96 pCt.-Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen Wasser löst und beim Erkalten der Lösung in Nadeln auskrystallisirt. Letztere schmelzen gegen 200°; sie stellen aber nicht das Salz einer bromirten Base dar, sondern sind nach einer Analyse des Hrn. A. Goldenring:

β-Oxytrimethylendiaminbromhydrat,
$CH(OH)(CH_2 . NH_2 . HBr)_2$.

	Ber. für $C_3H_{12}N_2OBr_2$	Gefunden
Brom	63.49	63.49 pCt.

Ebenso wenig entstand eine bromirte Base, als man 1 g Oxytrimethylendiaminchlorhydrat mit 10 ccm Bromwasserstoffsäure 3 Stunden lang auf 200° erhitzte. — Erfolgreicher erwies sich

3. rauchende Bromwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt). Vermischt man 15 g Diphtalylkörper mit 45 ccm rauchender Bromwasserstoffsäure, so erhält man eine klare Lösung, welche nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei gesteht; die Krystalle sind eine lockere Verbindung der beiden Stoffe und werden durch Wasser unter Abscheidung des bromfreien Körpers wieder zerlegt. Erhitzt man aber die erwähnte Mischung im Rohr 4 Stunden lang auf 200—210° und behandelt den Rohrinhalt genau wie unter 2. angegeben worden ist, so entsteht eine wasserlösliche Salzmasse von 13.5 g, welche man in 40 ccm heissem 96-pCt. Alkohol unter Zusatz von 4 ccm Wasser löst; die Lösung scheidet beim Erkalten glänzende, anscheinend quadratische Täfelchen ab, welche sich wenig oder nicht in wasserfreiem Alkohol, leicht in Wasser lösen. Sie verwandeln sich bei 210 bis 215° unter starker Gasentwicklung in einen Schaum und erwiesen sich bei der Analyse als das gesuchte

β-Bromtrimethylendiaminbromhydrat,
$CHBr . (CH_2 . NH_2, HBr)_2$.

	Ber. für $C_3H_{11}N_2Br_3$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	11.43	12.03	—	pCt.
H	3.49	3.79	—	»
Br	76.19	—	76.19	»

Zur genaueren Kennzeichnung des bromirten Diamins wurden folgende Salze dargestellt:

1. Das Pikrat, $C_3H_9BrN_2 . 2C_6H_3N_3O_7$, fällt auf Zusatz von Pikrinsäurelösung aus, löst sich in heissem Wasser und schiesst beim Erkalten desselben in gezahnten Krystallen an, welche von etwa 200° ab erweichen und bei 215—217° unter Schäumen zu einer dunkelrothbraunen Flüssigkeit zusammenschmelzen.

Ber. für $C_{15}H_{15}N_8BrO_{14}$		Gefunden
Br	13.09	13.12 pCt.

2. Das Goldsalz, $C_3H_9BrN_2 . (HClAuCl_3)_2$. Das Bromhydrat wird durch Schütteln mit Chlorsilber in das Chlorhydrat verwandelt und die Lösung eingedampft, wobei letzteres als Salzkruste zurückbleibt. Man löst es in warmer, starker Salzsäure und versetzt mit Chlorgoldlösung, wonach sich allmählich rhombische, nahezu quadratische Täfelchen ausscheiden, welche nach dem Trocknen über Schwefelsäure ergaben:

Ber. für $C_3H_{11}BrN_2Cl_8Au_2$		Gefunden I.	Gefunden II.
Au	47.20	45.91	46.27 pCt.

3. Das Platinsalz, $C_3H_9BrN_2 . H_2PtCl_6$, wird aus einer salzsauren Lösung des Chlorhydrates (s. vorher) in orangegelben Blättchen erhalten:

Ber. für $C_3H_{11}BrN_2PtCl_6$		Gefunden
Pt	34.52	34.25 pCt.

4. Das Ferrocyanat, $(C_3H_9BrN_2)_2H_4FeCy_6$, scheidet sich nach dem Vermischen warmer Lösungen des Bromhydrates und Kaliumferrocyanates allmählich in nahezu farblosen, körnigen Krystallen (anscheinend Combination von Würfel mit Octaëder) aus; bei 100° getrocknet enthielten sie:

Ber. für $C_{12}H_{22}Br_2N_{10}Fe$		Gefunden
Fe	10.73	10.55 pCt.

47. L. Gattermann und G. Wichmann: Ueber Aldehydblau.

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

Die in der nachfolgenden Mittheilung beschriebenen Versuche wurden unternommen, um die Constitution des historisch interessanten Aldehydgrüns aufzuklären, jenes ersten grünen Anilinfarbstoffes, welcher sich vor der Entdeckung des Jodgrüns vielfacher Anwendung erfreute und erst durch dieses entbehrlich gemacht wurde. Wenngleich wir zur Zeit das uns gesteckte Ziel noch nicht erreicht haben, so glaubten wir doch schon jetzt die bislang erzielten Resultate mittheilen zu dürfen, da diese vielleicht von einigem Interesse sind und wir in der nächsten Zeit unsere diesbezüglichen Versuche nicht fortsetzen können.

Was die Geschichte des Aldehydgrüns anbelangt, so fand Lauth im Jahre 1861, dass durch Einwirkung von Alkohol, Aceton, Holzgeist etc. auf Fuchsin bei Gegenwart von Zinnchlorür oder sauren Metallsalzen ein blauer Farbstoff erhalten wird, welcher seine Entstehung dem aus dem Alkohol etc. sich bildenden Aldehyd verdankt und auch am bequemsten aus Fuchsin und Aldehyd erhalten werden kann. Derselbe wurde von Edmund Willm (Wagner's Jahresberichte VIII [1862] und Polyt. Centralblatt 1862, p. 332) einer genaueren Untersuchung unterworfen und es ergab sich die Formel desselben als: $C_{12}H_{11}NO$. Obgleich dieses Blau auf Seide, Wolle und Baumwolle sehr reine und lebhafte Nüancen lieferte, so war dasselbe technisch dennoch unbrauchbar, da es nicht dauerhaft ist und vor allem durch das Licht sehr bald verändert wird. Im Jahre 1862 fand dann Cherpin, Werkführer in der Färberei von Usèbe zu Paris, dass das unbeständige Blau durch Einwirkung von unterschwefligsaurem Natrium in ein stabiles Grün übergeführt wird, welches unter dem Namen Vert d'Usèbe, Aldehydgrün oder Anilingrün in den Handel gebracht und seiner Zeit in nicht unbeträchtlichen Mengen fabricirt wurde. Die Entdeckung dieses Farbstoffes soll auf eine sehr merkwürdige Weise gemacht sein:

Auf den Rath eines Photographen versuchte nämlich Cherpin das übliche photographische »Fixirungsmittel«, das unterschwefligsaure Natrium auch zur »Fixirung« des unbeständigen Blaues auf der Faser anzuwenden und bei dieser Gelegenheit machte er dann die Entdeckung, dass zwar nicht das Blau beständig, wohl aber in einen beständigen grünen Farbstoff verwandelt wird. Auch schweflige Säure und Schwefelwasserstoff oder Schwefelammon können statt des unterschwefligsauren Natriums angewandt werden. Wissenschaftlich untersucht wurde das Aldehydgrün von A. W. Hofmann (diese Berichte III, 761), welcher für dasselbe die empirische Formel $C_{22}H_{27}N_3S_2O$

fand. Ueber die Constitution des Blaues sowie des Grüns war nichts Näheres bekannt; es war nur von verschiedenen Seiten die Vermuthung ausgesprochen, dass diese Farbstoffe Chinaldinderivate seien. Da der blaue Farbstoff ohne Zweifel einfacher zusammengesetzt ist als der Grüne, so haben wir uns zunächst die Erforschung der Zusammensetzung des ersteren zur Aufgabe gemacht.

Einwirkung von Aldehyd auf Pararosanilin in der Kälte.

Da chemisch reines Rosanilin resp. Fuchsin nur schwierig in grösseren Qualitäten zu beschaffen ist, so haben wir unsere Versuche zunächst mit dem leichter zugänglichen Pararosanilin ausgeführt, welches überdies seiner einfacheren Zusammensetzung wegen noch mancherlei Vortheile darbietet. Zur Darstellung des blauen Farbstoffes verfuhren wir in folgender Weise:

5 g Pararosanilin wurden in einem Gemisch von 55 g concentrirter Salzsäure und 55 g Wasser gelöst und zu dieser Lösung unter guter Kühlung 22 g Aldehyd hinzugefügt. Bereits nach kurzer Zeit kann man den Beginn der Reaction erkennen, indem eine herausgenommene Probe sich in Wasser nicht mehr mit der rothen Fuchsinfarbe, sondern mit einer violetten Färbung löst. Mit der Zeit geht die Farbe immer mehr in Blau über und nachdem man das Reactionsgemisch 24 Stunden bei Zimmertemperatur unter öfterem Umschütteln hat stehen lassen, zeigt die wässrige Lösung eine rein blaue Farbe. Man verdünnt die Farbstofflösung nun mit Wasser bis auf ca. 1 Liter und fügt dann so lange fein zerriebenes Kochsalz hinzu, bis dieses sich nur noch schwierig auflöst. Der blaue Farbstoff scheidet sich dadurch in dunkelblauen Flocken aus, welche an der Saugpumpe abfiltrirt, mit concentrirter Kochsalzlösung ausgewaschen und dann auf porösen Thonplatten gut getrocknet werden. Um den so erhaltenen rohen Farbstoff von anhängendem Kochsalz zu befreien, löst man ihn in absolutem Alkohol auf, filtrirt vom Ungelösten ab, und lässt das Filtrat zum Verdunsten des Alkohols unter häufigem Umrühren längere Zeit in einer grossen, flachen Schale bei Zimmertemperatur stehen. Es bleibt dann der reine Farbstoff in Form einer prächtig broncefarbenen, dunkelblauen Kruste zurück, welche zum Zwecke der Analyse fein zerrieben und, da sie sehr hygroscopisch ist, über Schwefelsäure aufbewahrt wird.

Die Analyse des Farbstoffes ergab folgende Werthe:

I. 0.3486 g Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0.0048 g Asche = 1.35 pCt.

II. 0.2081 g = 0.2053 g aschenfreie Substanz gaben 0.4965 g Kohlensäure und 0.1275 g Wasser.

III. 0.2076 g = 0.2048 g aschenfreie Substanz lieferten bei 15° C. und 742 mm B, 11.9 ccm Stickstoff.

IV. 0.3420 g = 0.3364 g aschenfreie Substanz lieferten 0.1625 g Chlorsilber.

V. 0.3957 g = 0.3904 g aschenfreie Substanz verloren bei 105° 0.0376 g Wasser.

In Procenten:

C	65.96 pCt.
H	6.90 »
N	6.64 »
Cl	11.95 »
H_2O	9.63 »

Die Chlorbestimmung wurde in der Weise ausgeführt, dass die in Wasser gelöste Substanz mit reinem Natron versetzt und dann von der ausgeschiedenen freien Farbbase abfiltrirt wurde. Das Filtrat wurde mit Salpetersäure angesäuert und das Chlor in der bekannten Weise gefällt. Es sei darauf hingewiesen, dass bei der grossen Hygroscopicität des Farbstoffpulvers die Wasserstoffbestimmungen stets zu hoch ausfallen mussten, da bereits beim Abwägen dasselbe mit Begierde Wasser anzog.

Was die Eigenschaften des Farbstoffes anbelangt, so stellt derselbe ein dunkelblaues Pulver dar, welches beim Reiben oder Drücken einen schönen broncefarbenen Metallglanz zeigt. Das Blau ist in Wasser und Alkohol äusserst leicht löslich, konnte jedoch unter keinen Umständen aus diesen Lösungen in krystallisirtem Zustande erhalten werden. In Aether, Benzol, Ligroïn etc. ist es vollkommen unlöslich. Dasselbe ist, wie aus der Analyse und der Bildung hervorgeht, ein salzsaures Salz; versetzt man es mit concentrirter Salzsäure, so vermag es noch mehr von dieser zu binden; das so erhaltene Salz ist jedoch nicht mehr blau, sondern röthlichgelb gefärbt. Versetzt man die wässrige Lösung des Farbstoffes mit Alkalien, so scheidet sich die freie Farbbase in Form hellrother Flocken ab: auch diese konnte nicht in Krystallen erhalten werden.

Einwirkung von Paraldehyd auf Pararosanilin in der Kälte.

Da es wahrscheinlich war, dass die Farbstoffbildung einfach auf eine Chinaldinsynthese hinausläuft, so versuchten wir, ob vielleicht die Döbner-Miller'sche Methode auf das Pararosanilin angewendet den gleichen Farbstoff wie gewöhnlicher Aldehyd lieferte. Zu diesem Zwecke wurde eine Lösung von 10 g Pararosanilin in einem Gemische von 25 g concentrirter Salzsäure und 16 g Wasser unter Abkühlung mit 20 g Paraldehyd versetzt und das Reactionsgemisch 24 Stunden sich selbst überlassen. Nach Verlauf dieser Zeit löste sich das Reactionsproduct genau wie oben beschrieben in Wasser mit rein blauer Farbe. Der Farbstoff wurde nun in der gleichen Weise wie oben ausgefällt, gereinigt und analysirt.

Die Analyse ergab:

I. 0.255 g Substanz lieferten 0.6120 g Kohlensäure und 0.1582 g Wasser.

II. 0.2173 g Substanz gaben bei 14° C. und 736 mm Barometerstand 14.4 ccm Stickstoff.

III. 0.4152 g Substanz gaben 0.1993 g Chlorsilber.

IV. 0.3832 g verloren bei 105° C. 0.0364 g Wasser.

In Procenten:

C	65.46 pCt.
H	6.89 »
N	7.55 »
Cl	11.87 »
H_2O	9.49 »

Die so erhaltene Substanz hat also die gleiche Zusammensetzung wie die mit gewöhnlichem Aldehyd gewonnene, wie denn auch sämmtliche Eigenschaften von beiden die gleichen sind.

Da auf diese Weise aus 10 g Pararosanilin ca. 10—12 g reiner Farbstoff erhalten werden, während der einfache Aldehyd eine bei weitem schlechtere Ausbeute lieferte, so haben wir zu den weiteren Versuchen uns stets der letzteren Methode bedient.

Das Aldehydblau, wie wir kurz unsern Farbstoff bezeichnen wollen, zeigt durchaus die Eigenschaften der Fuchsinfarbstoffe. Reducirt man dasselbe, z. B. mit Zinkstaub und Salzsäure, so erhält man eine farblose Lösung, aus welcher Alkalien die Leukobase in Form farbloser Flocken abscheiden. Leider gelang es uns auch nicht, die Leukobase oder ein Derivat derselben in krystallisirter Form zu erhalten. Die Leukobase löst sich in Salzsäure farblos auf, färbt sich jedoch bald an der Luft blau, und nimmt sofort wieder die ursprüngliche, tiefblaue Färbung an, wenn man ein Oxydationsmittel, etwa Bleisuperoxyd u. s. w. hinzufügt.

Zusammensetzung und Constitution des Aldehydblaus.

Um die Constitution des Aldehydblaus aufzuklären, versuchten wir zunächst ob nicht in ähnlicher Weise, wie dies beim Fuchsin der Fall ist, durch Einwirkung von Salzsäure bei höherer Temperatur ein einfacheres Zersetzungsproduct zu erhalten sei. Der Farbstoff wurde zu diesem Zwecke 5 Stunden in einer Bombe mit concentrirter Salzsäure auf 220° erhitzt. Beim Oeffnen der Bombe zeigte sich etwas Druck, während der Inhalt derselben verändert war. Die mit Thierkohle behandelte Lösung schied auf Zusatz von Ammoniak eine farblose Base ab, welche sich bald etwas dunkler färbte, jedoch auf keine Weise krystallisirt erhalten werden konnte. Die salzsaure Lösung derselben gab mit Platinchlorid, Quecksilberchlorid, Goldchlorid u. s. w. amorphe flockige Niederschläge, aus denen ebenfalls keine krystallisirte

Substanz erhalten werden konnte, so dass wir davon Abstand nehmen mussten, auf diesem Wege die Constitution des Farbstoffes zu ermitteln.

Wir kamen jedoch zum Ziele, als wir das Aldehydblau der trockenen Destillation unterwarfen. Erhitzt man dasselbe in einem Reagenzrohre zunächst über der leuchtenden Flamme, so entweichen anfangs Salzsäure und Wasser, welch' letzteres man mit Fliesspapier aus dem Rohre entfernt. Bald beginnt jedoch die Masse sich aufzublähen; man bemerkt einen intensiven Chinolingeruch, während an den kälteren Theilen des Rohres ein schweres Oel sich condensirt, welches nach kurzer Zeit glasartig erstarrt.

Weist schon der intensive Geruch nach Chinolinbasen darauf hin, dass in dem Aldehydblau ein Chinolinderivat vorliegt, so wurde dies noch weiterhin durch die Untersuchung des bei der trockenen Destillation erhaltenen festen Körpers bekräftigt. Derselbe wurde, da er aus den üblichen Lösungsmitteln nicht krystallisiren wollte, zur Reinigung in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Thierkohle einige Zeit gekocht, und dann durch Ammoniak wieder abgeschieden. Er wurde so in Form farbloser Flocken erhalten, welche über Schwefelsäure getrocknet der Analyse unterworfen wurden. Diese ergab:

I. 0.1708 g Substanz gaben 0.5249 g Kohlensäure und 0.0994 g Wasser.

II. 0.0964 g Substanz gaben bei 12° C. und 753 mm Barometerstand 8 ccm Stickstoff.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_9N$
C	83.81 pCt.	83.92 pCt.
H	6.47 »	6.29 »
N	9.76 »	9.79 »

Der Substanz kommt also die Zusammensetzung eines Methylchinolins zu. Die Methylchinoline sind nun aber sämmtlich Flüssigkeiten, so dass unser Körper nicht als solches aufgefasst werden konnte, wie denn überhaupt sein ganzes Verhalten ihn als einen höher molecularen kennzeichnete. Derselbe erinnerte jedoch an ein polymeres Chinolin, das sogenannte Claus'sche Dichinolin, welches durch Erhitzen von salzsaurem Chinolin auf höhere Temperatur erhalten wird. Um diese Vermuthung durch eine directe Synthese zu bestätigen, erhitzten wir salzsaures Chinaldin 8 Stunden auf ca. 220°. Nachdem das unveränderte Chinaldin durch Behandlung mit Wasserdampf abgetrieben war, hinterblieb auch hier ein amorpher, nicht flüchtiger Körper, welcher alle Eigenschaften des aus dem Aldehydblau erhaltenen zeigte, so dass jener demnach ohne Zweifel ein Polychinaldin vorstellt.

Dasselbe löst sich in Alkohol leicht auf, konnte jedoch daraus nicht krystallisirt erhalten werden. Die salzsaure Lösung der Base

giebt ein hellgelbes Platindoppelsalz, eine farblose Quecksilberchloridverbindung, sowie ein rothes Chromat. Mit Bromwasser erhält man ein schwer lösliches Bromderivat. Die alkoholische Lösung giebt auf Zusatz von Pikrinsäure einen schön gelben Niederschlag, auf welchen wir später noch zurückkommen werden. Die freie Base schmilzt unzersetzt, jedoch nicht scharf; bei höherem Erhitzen zersetzt sie sich beträchtlich. Im Vacuum ist sie ohne Zersetzung destillirbar, so dass man sie auch auf diese Weise reinigen kann. Die Verwandtschaft des Claus'schen Dichinolins und unserer Base giebt sich noch darin zu erkennen, dass beide sich in Salzsäure mit intensiv rother Farbe auflösen.

Wir versuchten nun die Moleculargrösse unserer Base zu ermitteln, und zwar zunächst mit Hülfe der Raoult'schen Methode. Allein diese führte uns nicht zum Ziele, da einerseits unsere Substanz äusserst schwierig rein zu erhalten ist und andererseits bei der Lösung in Eisessig noch Salzbildung eintritt, welche die Moleculargewichtsbestimmung sehr complicirt. Wohl aber erreichten wir unser Ziel durch die Analyse der bereits oben beschriebenen Pikrinsäureverbindung. Dieselbe ergab:

I. 0.8340 g Substanz gaben 0.4654 g pikrinsaures Ammon.

II. 0.5322 g Substanz (von einer neuen Darstellung herrührend) gaben 0.2938 g pikrinsaures Ammon.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $(C_{10}H_9N)_3 + 2C_6H_2<^{OH}_{(NO_2)_3}$
Pikrinsäure	51.95	51.39	51.63 pCt.

Das Polychinaldin ist demnach mit Wahrscheinlichkeit als ein Trichinaldin aufzufassen und seine Constitution wird sich wohl in der Weise erklären lassen, dass im Chinaldin eine C—N-Bindung gelöst ist und dass drei Moleküle davon zu einem 6gliedrigen Ringe zusammengetreten sind, wie er sich ja auch bei der Polymerisation der Cyansäure u. s. w., so gern bildet.

Es ist damit wahrscheinlich gemacht, dass das Aldehydblau in der That, wie wir vermuthet, ein Chinolinderivat ist. Da die drei Amidogruppen des Pararosanilins unter einander vollkommen gleichwertig sind, so war es von vornherein sehr wahrscheinlich, dass auch von einer jeden die Chinaldinbildung ausgehe und dass das Aldehydblau demnach ein Salz des Trichinaldylcarbinols sein würde. Um auf eine unangegriffene Amidogruppe direct zu prüfen, haben wir salpetrige Säure auf das Blau einwirken lassen; wir konnten jedoch keine Diazotirung und Stickstoff-Entwickelung beobachten, so dass sich die obige ausgesprochene Vermuthung vollkommen bestätigte. Betrachten wir nun einmal die Resultate der Analysen, so zeigt sich, dass diese

ziemlich gut auf ein wasserhaltiges Chlorhydrat eines Trichinaldylcarbinols stimmen, nämlich auf:

$$C\begin{cases} Cl \\ C_{10}H_8N \\ C_{10}H_8N \\ C_{10}H_8N \end{cases}, HCl + 3H_2O = C_{31}H_{31}N_3O_3Cl_2$$

	Berechnet für $C_{31}H_{31}N_3O_3Cl_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	65.96	65.96	65.46 pCt.
H	5.50	6.90	6.89 »
N	7.45	6.64	7.55 »
Cl	12.59	11.95	11.87 »
H_2O	9.57	9.63	9.49 »

Zwar lassen die Analysen manches zu wünschen übrig; allein es muss bedacht werden, dass wir keine krystallisirten Substanzen unter Händen hatten und dass bei unseren Reinigungsmethoden nur eine Trennung der unorganischen von den organischen Körpern stattfand, dass geringe Verunreinigungen durch letztere jedoch nicht wie sonst üblich in der Mutterlage entfernt, sondern da das Lösungsmittel vollkommen verdampft werden musste, bei der analysirten Substanz blieben. Den mangelhaften Ausfall der Wasserstoffbestimmungen haben wir bereits oben durch die grosse Hygroskopicität des Farbstoffes begründet. Andererseits ist auch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass in dem Farbstoffe hydrirte Chinolinreste vorkommen. Dass in dem Aldehydblau trotz seiner amorphen Natur wirklich ein einheitlicher Körper vorliegt, wird dadurch wahrscheinlich, dass ausser den beiden angeführten Analysen bei einer grossen Anzahl erneuter Darstellungen stets annähernd die gleichen Analysenwerthe erhalten wurden.

Einwirkung von Paraldehyd auf Rosanilin in der Kälte.

Um die aufgestellte Formel noch weiter zu bestätigen, haben wir auch unter den gleichen Verhältnissen Paraldehyd auf Rosanilin einwirken lassen und so ebenfalls einen blauen Farbstoff erhalten, welcher in seinem gesammten Verhalten dem Aldehydblau gleicht. Die Analyse desselben ergab:

I. 0.2268 g Substanz gaben 0.5524 g Kohlensäure und 0.1435 g Wasser.

II. 0.2096 g Substanz gaben bei 8° C. und 740 mm Bar. 13.3 ccm Stickstoff.

III. 0.3944 g Substanz gaben 0.1976 g Chlorsilber.

IV. 0.4677 g Substanz verloren bei 105° C. 0.0426 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
für $C\begin{cases}Cl\\C_{10}H_7N.CH_3\\C_{10}H_8N\\C_{10}H_8N\end{cases}, HCl + 3H_2O$		
C	66.44	66.43 pCt.
H	5.71	7.03 »
N	7.27	7.46 »
Cl	12.28	12.24 »
H_2O	9.34	9.11 »

Dieses Blau ist also durchaus analog dem obigen zusammengesetzt und unterscheidet sich von ihm nur dadurch, dass es seiner Entstehung nach statt des einen Chinaldinrestes einen Dimethylchinolinrest enthält. Beim Erhitzen entwickelt es ebenfalls einen intensiven Chinolingeruch und liefert ein dem Trichinaldin vollkommen gleichendes Destillat.

Versuche, das Aldehydblau in Aldehydgrün überzuführen.

Nachdem so die Constitution der vermeintlichen Muttersubstanz des Aldehydgrüns mit Wahrscheinlichkeit ermittelt war, versuchten wir nun dieses selbst aufzuklären.

Zur Darstellung des Aldehydgrüns wurde nach den entsprechenden Patentvorschriften eine wässerige Lösung des Blaues mit Schwefelwasserstoffwasser auf 100° erwärmt und allmählich eine gesättigte wässerige Lösung von schwefliger Säure hinzugefügt. Wie angegeben entstand hierbei ein hellblauer Niederschlag, allein die Lösung zeigte nicht die Spur einer grünen Farbe. Wir haben versucht nach den verschiedensten Vorschriften und unter den verschiedensten Verhältnissen das Blau in Grün überzuführen, allein stets ohne Erfolg, so dass wir zu dem Schlusse kommen mussten, dass unser Blau gar nicht die Muttersubstanz des Aldehydgrüns sei. Woraus entsteht denn nun aber das Aldehydgrün? Diese Frage war leicht zu beantworten. Beim ersten Ausfällen des Aldehydblaus erhält man neben dem ausgefällten Farbstoff noch ein intensiv blaugefärbtes Filtrat. Versetzt man dieses mit Alkali so fallen beträchtliche Mengen einer Base aus, welche nach der Filtration sich in Salzsäure wieder mit blauer Farbe lösen. Behandelt man diese Lösung wie oben beschrieben mit Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure, so erhält man mit grösster Leichtigkeit eine prächtig grüngefärbte Lösung, und zwar ohne dass sich wie oben daneben ein hellblauer Niederschlag bildet. Bei der Einwirkung von Aldehyd auf Rosanilin entstehen demnach zwei verschiedene blaue Farbstoffe, von denen der eine durch Kochsalz ausgefällt wird, während der andere in Lösung bleibt. Ersterer liefert bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure kein Grün, sondern nur

einen unlöslichen hellblauen Niederschlag; letzterer bildet hingegen nur das Aldehydgrün.

Wir haben bei dieser Gelegenheit auch mit dem Aldehydgrün einige Versuche ausgeführt. Versetzt man dasselbe mit Alkalien, so scheidet sich die Farbbase in Form von hellgrünen Flocken ab, welche sich in Alkohol lösen, bislang jedoch nicht krystallisirt erhalten werden konnten. Erhitzt man die Base, so zersetzt sie sich und man beobachtet dabei einerseits den Geruch nach Schwefelverbindungen, andererseits nach Chinolinbasen, so dass das Aldehydgrün ohne Zweifel ein schwefelhaltiges Chinolinderivat ist.

Practische Verwerthung des Aldehydblaues.

Das Aldehydblau ist aus verschiedenen Gründen practisch im Grossen nicht zu verwerthen. Zunächst würde der Preis desselben ein viel zu hoher sein, als dass es mit anderen blauen Anilinfarbstoffen concurriren könnte. Obwohl dasselbe ziemliche Verwandtschaft zur Faser besitzt, so ist es zum Färben jedoch unbrauchbar, da es nicht sehr lichtbeständig ist.

Immerhin hat dasselbe jedoch wissenschaftliches Interesse gewonnen, indem nach gütiger Mittheilung des Hrn. Prof. Fr. Merkel hierselbst, dasselbe sich vortrefflich zum Färben mikroskopischer Präparate eignet. Herr Prof. Merkel hatte die Güte, uns hierüber Folgendes mitzutheilen:

»Den blauen Farbstoff, welchen Sie mir vor längerer Zeit zu histologischen Proben übergeben haben, untersuchte ich auf seine Brauchbarkeit für Gewebefärbungen genau. Es stellte sich heraus, dass er für Präparate, welche mit Chromverbindungen behandelt waren (Chromsäure, Müller'sche Flüssigkeit, Flemming's Mischung), nicht geeignet ist. In Alkohol gehärtete Präparate sind dagegen sehr leicht färbbar und zwar finde ich, dass der Farbstoff ein gutes Kernfärbmittel darstellt, und dass er besonders für Kerntheilungsfiguren vorzüglich ist, indem er auch der achromatischen Substanz, welche — wie schon der Name sagt — gar keine Farbe annehmen will, einen leichten Ton verleiht.

Eine weitere nicht unwichtige Eigenschaft des Farbstoffes ist es, dass er die Pyramidenzellen in der Rinde des Grosshirns mit sämmtlichen Fortsätzen färbt, während die granulirte Substanz der Rinde nur sehr wenig Farbe aufnimmt.«

Zum Schlusse sei noch erwähnt, dass die Reaction von Aldehyd und Paraldehyd auf Pararosanilin anders verläuft, wenn man sie in der Wärme, etwa bei 50°, vornimmt. Man erhält hier zwar auch einen blauen Farbstoff, allein derselbe besitzt eine andere Zusammen-

setzung als der oben beschriebene. Er unterscheidet sich von jenem vor Allem dadurch, dass er weniger Kohlenstoff, dafür mehr Chlor als jener enthält. Wir haben denselben jedoch keiner näheren Untersuchung unterworfen.

Göttingen. Universitäts-Laboratorium.

---

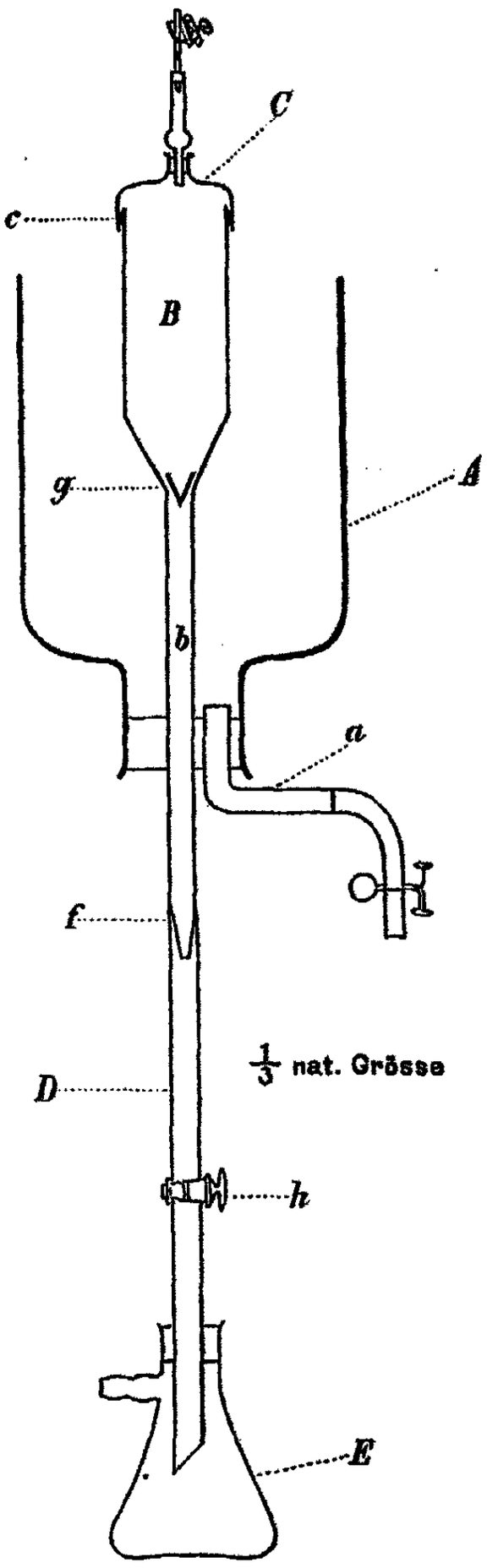
48. J. W. Brühl: Apparat zum Ausfrieren unter Abschluss von Feuchtigkeit und Luft.

(Eingegangen am 26. Januar.)

Der nebenstehend skizzirte, in meinem Laboratorium benutzte Apparat hat sich als sehr bequem erwiesen, um einen in Lösung befindlichen Körper unter Abschluss von Feuchtigkeit und eventuell auch von Luft durch Kälte auszukrystallisiren und von der Mutterlauge zu trennen. Er wird ferner angewandt, um bei niederen Temperaturen flüssige Substanzen mit gasförmigen zu sättigen und die hierdurch gebildeten festen Verbindungen im reinen Zustande abzuscheiden.

Das Gefäss *A*, eine abgesprengte Präparatenflasche, dient zur Aufnahme der Kältemischung. In dem Halse befindet sich ein Kautschukstopfen, in dessen seitlicher Bohrung das mit Druckquetschhahn versehene Abflussrohr *a* angebracht ist. Durch die centrale Bohrung ist, leicht auf und ab schiebbar, der Recipient *B b* eingeführt. Derselbe besteht aus zwei aneinander geschmolzenen Glasröhren, von denen die weitere *B* circa 1 mm Wandstärke besitzt. Das engere Rohr *b* ist bei *f* in eine Spitze ausgezogen. In den trichterförmigen Theil von *B* ist ein kleiner Platinconus *g*, dessen Spitze mit einer feinen Nadel durchbohrt ist, eingesetzt. Die obere Oeffnung des Gefässes *B* wird von einem mehrere Millimeter dicken Ring *c* von weichem rothen Kautschuk fest umspannt. Auf diesen Ring passt vollkommen luftdicht die oben tubulirte Glasglocke *C*. Man kann dieselbe durch Absprengen aus einer Flasche herstellen. Der Tubulus wird entweder, wie in der Zeichnung, durch ein mit Schraubenquetschhahn versehenes Chlorcalciumrohr verschlossen, oder es werden, falls man Gase einleiten will, die Leitungsröhren hindurch geführt. Das ausgezogene Ende des Rohres *b* wird bei *f* mittelst eines Kautschukschlauchs mit dem unten abgeschrägten Hahnrohr *D* verbunden, welches in die seitlich tubulirte dickwandige Flasche *E* einmündet.

Der ganze Apparat wird mittelst zweier eiserner Ringe an einem soliden Stative befestigt. Auf dem einen, engeren, Ringe sitzt das Gefäss *A* über dem Halse auf, während der weitere Ring den oberen Theil des Behälters *A* umfängt.



Die Handhabung des Apparates geschieht in der Weise, dass zunächst bei geschlossenem Hahn *h* einige Tropfen der zu krystallisirenden oder mit Gasen zu sättigenden Flüssigkeit vorsichtig in *B* eingegossen werden, um den Platinconus zur Adhäsion an die Glaswand zu bringen. Alsdann fügt man den Rest der Flüssigkeit hinzu, welche nun nicht unter den Conus abfliessen kann. Es wird jetzt die Glocke *C* luftdicht aufgesetzt und das Gefäss *Bb* sammt allem daran Hängenden so weit abwärts geschoben, bis nur noch der Hals der Glocke aus dem Mantelbehälter *A* herausragt. Dieser wird alsdann mit der Kältemischung ganz angefüllt, so dass der Krystallisationsraum *B* damit vollständig überdeckt ist. Wenn die Ausscheidung in demselben beendigt ist, was man eventuell von Zeit zu Zeit von oben beobachten kann, wird die Glocke *C* mittelst Quetschhahns abgeschlossen, der Hahn *h* geöffnet und durch *E* möglichst evacuirt. In wenigen Augenblicken ist die Mutterlauge abgesaugt. Durch langsames Oeffnen des Quetschhahnes kann alsdann ein mittelst des Chlorcalciumrohres getrockneter Luftstrom von *C* aus in den Apparat eingelassen werden. Soll nicht

nur unter Abschluss der Feuchtigkeit, sondern auch dem des Sauerstoffs operirt werden, so kann vor der Beschickung des Apparates die Luft von *E* aus durch ein indifferentes Gas verdrängt und dieses auch nach beendigtem Versuch von *C* aus eingeführt werden.

Die Skizze zeigt einen dieser von mir benutzten Apparate in ungefähr $^1/_3$ der natürlichen Grösse. Man kann ihn aber mit den Hülfsmitteln eines jeden Laboratoriums fast eben so leicht in beträchtlich grösseren Dimensionen ausführen. Fertig zusammengestellt und in hübscher Ausstattung wird er von der Firma C. Gerhardt in Bonn geliefert.

Heidelberg, im Jannar 1889.

---

49. J. W. Brühl: Sublimations-Apparate.

(Eingegangen am 30. Januar.)

Gelegentlich einer Untersuchung, bei welcher ich häufig in die Lage kam, die Reinigung von Präparaten durch Sublimation zu bewerkstelligen, habe ich mir einige einfache Vorrichtungen anfertigen lassen, die jene Operation zu einer ebenso raschen als eleganten machen und

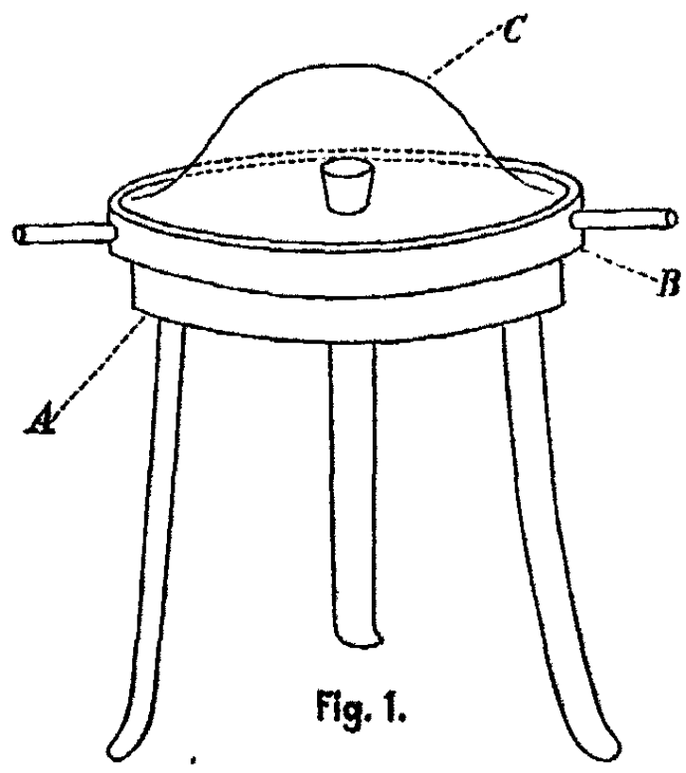


Fig. 1.

deren Beschreibung daher manchem Fachgenossen von Nutzen sein dürfte.

Ein, namentlich für leicht schmelzbare Substanzen geeigneter Apparat ist in Fig. 1 in perspectivischer Ansicht dargestellt. *A* ist

ein gewöhnlicher eiserner Dreifuss, auf welchem die kreisförmige, flache Dose *B* ruht. Dieselbe besteht aus vernickeltem Messingblech, hat in der Mitte einen zur Aufnahme eines Metalltiegels bestimmten Ausschnitt von der Gestalt eines abgestumpften Kegels, dessen Basis nach unten gerichtet ist, und an der Peripherie, gegenüber liegend, zwei angelöthete Schlauchspitzen, vermittelst welcher kaltes Wasser durch das Kästchen geleitet wird. Dieses Kühlgefäss wird bedeckt mit der flachen Glasschaale *C*, deren Rand abgeschliffen ist. Aus dem Querschnitt Fig. 2 ist ersichtlich, dass zur Erwärmung des Tiegels, welcher die zu sublimirende Substanz enthält, ein ganz kleines Flämmchen genügt, da der Tiegel von dem Kühlgefäss nur an einer Linie berührt und daher kaum abgekühlt wird. Es ist zweckmässig einen solchen von länglicher Form zu benutzen, möglichst dünnwandig und aus gut leitendem Metall: Platin, Kupfer oder dergleichen. Wählt man die Glasschaale *C* ziemlich flach, so condensirt sich nur wenig an derselben und fast das ganze Sublimat setzt sich auf den gekühlten Boden, von dem es sich sehr bequem abheben lässt. Man erhält

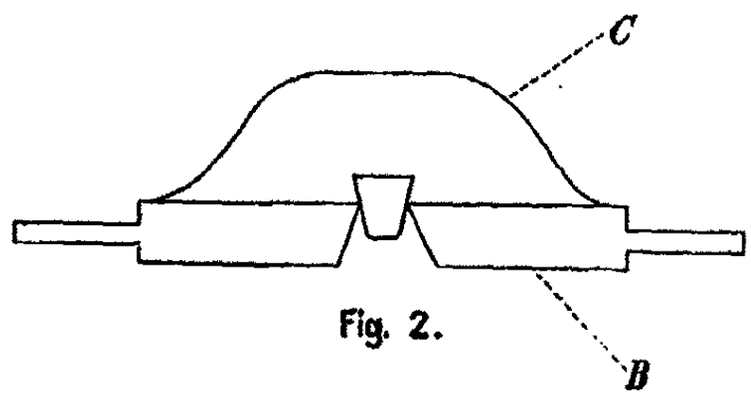


Fig. 2.

mit Leichtigkeit wohl ausgebildete Krystalle. Bei der Raschheit der Operation kann selbst mit einem kleinen Apparat, dessen Durchmesser ca. 15 cm und Höhe 1.5 cm beträgt und dessen oberer Tiegelausschnitt ca. 3 cm weit ist, eine bedeutende Menge Substanz in kurzer Zeit verarbeitet werden. Ein fernerer Vortheil ist die leichte Ausführbarkeit fractionirter Sublimationen.

Ein anderer, zu gleichem Zwecke von mir benutzter Apparat wird aus einem gewöhnlichen flachen Porzellanteller hergestellt, in welchen man zur Aufnahme des Tiegels in der Mitte eine kreisförmige Oeffnung von 2 bis 4 cm Durchmesser bohrt und den man ebenfalls mit einer flachen, am Rande abgeschliffenen Glasschaale bedeckt. Um den Teller, welcher die Sublimationsfläche darstellt, kühl zu erhalten, setzt man ihn auf zwei in gleicher Weise in der Mitte durchbohrte Scheiben von Asbestpappe, von welcher eine kreisrund ist und in die untere Vertiefung des Tellers hineinpasst, während die andere, darunter befindliche Platte, die unmittelbar auf den Dreifuss zu liegen kommt, grösser als die vorige und quadratisch ist. Die Asbestscheiben werden

vor Beginn des Versuches in kaltes Wasser getaucht, die voll gesogenen auf den Dreifuss gelegt und der Teller darauf gestellt. Man kann erforderlichen Falls während der Sublimation kaltes Wasser auf die eine Ecke der quadratischen Asbestplatte tropfen lassen und sie so feucht erhalten. Eine ganz vollständige Kühlung des Sublimationsbodens ist hier nicht zu erzielen, nichtsdestoweniger bleibt derselbe kühl genug, um, zumal für schwerer schmelzende Körper, diesen einfachen Apparat mit Vortheil anwenden zu können.

Alle oben genannten Vorrichtungen sind von der hiesigen Firma C. Desaga zu beziehen.

Heidelberg, im Januar 1889.

---

50. Aug. Bischler: Ueber *o*-Nitrophenylhydrazin.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 31. Januar.)

Ausser der Mittheilung von A. Michael[1]) konnte ich in der Literatur nichts über Nitrophenylhydrazin finden; derselbe stellte es aber auf grossem Umwege dar.

Wie schon verschiedene Nitrohydrazinsulfonsäuren aus den Nitroamidobenzolsulfosäuren dargestellt worden sind, so war auch hier die Möglichkeit vorhanden, die Nitrophenylhydrazine aus den entsprechenden Nitranilinen darzustellen.

Besonderes Interesse beansprucht das *o*-Nitrophenyl- resp. *o*-Amidophenylhydrazin, welches letzteres sich wahrscheinlich zu verschiedenen Condensationen geeignet erweisen wird.

Wie aus meinen Versuchen hervorgeht, lässt sich das *o*-Nitrophenylhydrazin leicht aus *o*-Nitranilin durch Diazotiren und nachheriges Behandeln mit Zinnchlorür und Salzsäure darstellen. Es bildet gelbe seideglänzende Nadeln und giebt gut krystallisirende Salze. Die salzsaure und schwefelsaure Verbindung enthält kein Krystallwasser. Ferner wurden die monoacetylirte und die diacetylirte Verbindung, deren Reductionsproducte und die Benzyliden-Verbindung analysirt.

Bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure liefert das *o*-Nitrophenylhydrazin, nach Entfernung des Zinns, das salzsaure Salz

---

[1]) Diese Berichte XIX, 1386.

des Amidophenylhydrazins. Aus diesem ist die freie Base nach üblichen Methoden ohne Schwierigkeiten zu erhalten. Sie stellt weisse Blättchen dar, die sich an der Luft bald bräunen.

Ich setze meine Untersuchung fort und hoffe bald im Stande zu sein, ausführlich darüber mittheilen zu können. Es soll auch versucht werden, die Oxyphenylhydrazine aus den Amidophenolen darzustellen.

Universitätslaboratorium Zürich.

---

51. A. Michaelis: Ueber aromatische Bor- und Silicium-verbindungen.

(Eingegangen am 1. Februar.)

Im letzten Hefte dieser Berichte theilt Hr. L. Gattermann eine einfache Methode zur Darstellung von Silicium und Bor resp. den Chloriden derselben mit und stellt eine Untersuchung der aromatischen Verbindungen dieser Elemente in Aussicht. Da ich mich früher eingehend mit demselben Gegenstande beschäftigt habe, resp. derselbe in meinem Laboratorium bearbeitet ist und ich verschiedene Einzelnheiten dieser Untersuchungen nur ganz kurz mitgetheilt habe, scheint es mir zweckmässig zu sein, über diese etwas Weiteres hier mitzutheilen. In Gemeinschaft mit P. Becker[1]) stellte ich früher das Phenyl- und Tolylborchlorid dar, Verbindungen aus denen sich leicht eine Reihe von Derivaten wie Phenylborsäure, Phenylboroxyd u. s. w. erhalten liessen und fügte später kurz an, dass ich nach der von mir gefundenen Reaction[2]) zwischen anorganischen Chloriden, Chlorbenzol u. s. w. und Natrium auch Triphenylborin erhalten habe[3]), eine Angabe, die Hr. Gattermann wohl übersehen hat. Ich habe diese Verbindung nicht näher beschrieben, weil ich nur sehr geringe Mengen davon in Händen

---

[1]) Diese Berichte XIII, 59; XV, 181.

[2]) Hr. Gattermann bezeichnet diese Reaction einfach als »Fittig'sche Reaction«. Hiergegen muss ich Einspruch erheben. Die Fittig'sche Reaction ist eine Methode zur Darstellung organischer Kohlenwasserstoffe, resp. zur Verknüpfung zweier Kohlenstoffatome; dass man in ähnlicher Weise auch Elemente wie Phosphor, Arsen, Antimon, Bor, Silicium in die aromatischen Kohlenwasserstoffe aufs Leichteste einführen kann, ist erst von mir nachgewiesen worden. Hr. Gattermann würde wohl schwerlich versucht haben nach der Fittig'schen Reaction aus Borchlorid, Chlorbenzol und Natrium Borphenyl darzustellen.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 229, 397.

hatte und mir nur eine Verbrennung derselben, keine Borbestimmung vorlag. Bei den Versuchen zur Darstellung des Triphenylborins machte ich wie Hr. Gattermann die Beobachtung, dass sich Chlorbor ähnlich wie Titanchlorid und Zinnchlorid mit Aether verbindet und wählte daher Benzol als Lösungsmittel. Es zeigte sich jedoch, dass dann die Reaction nur sehr langsam verlief und ich vermochte nach wochenlangem Stehen nur Spuren von Triphenylborin zu isoliren, neben grösseren Mengen von Phenylboroxyd[1]). Leichter reagirte das (leicht völlig rein zu erhaltende) Phenylborchlorid $C_6H_5BCl_2$ mit Chlorbenzol und Natrium und hier erhielt ich eine niedrig schmelzende, schön krystallisirende Substanz, welche angezündet mit schön grüner Flamme verbrannte und bei einer von Dr. La Coste ausgeführten Verbrennung die dem Triphenylborin entsprechenden Zahlen lieferte. Später habe ich theils aus Mangel an Zeit, theils an Material die Reaction nicht weiter verfolgt und bin gern bereit, die weitere Bearbeitung dieses Gegenstandes Hrn. Gattermann zu überlassen[2]), möchte mir aber die Untersuchung des Phenylborchlorides, das sich, wie es scheint, auch aus Borchlorid, Chlorbenzol und Natrium erhalten lässt, sowie der Derivate desselben z. B. der Phenylborsäure reserviren, da ich glaube, ein Phenylborin, $C_6H_5BH_2$, isoliren zu können und die Phenylborsäure, wenn sie leicht darzustellen ist, vielleicht therapeutisch von Wichtigkeit sein wird.

Was die aromatischen Siliciumverbindungen betrifft, so hat sich Hr. Polis in seiner ersten Mittheilung (diese Berichte XVIII, 1544) die Darstellung von Silicotriphenylmethan aus Siliciumchloroform, Chlorbenzol und Natrium ausdrücklich reservirt und ist augenblicklich, nachdem er sich das nöthige Material hergestellt hat, mit dem Studium dieser Reaction in seinem Laboratorium beschäftigt. Wenn Hr. Gattermann von dem in meinem Laboratorium dargestellten Siliciumtetraphenyl als von einem zweifelhaften Körper spricht, der vielleicht ein Triphenylderivat sei, so muss ich diesem entschieden entgegentreten. Ich halte es für ganz unstatthaft, ohne jede analytische Grundlage die Richtigkeit einer durch wiederholt ausgeführte und genau stimmende Analysen gestützten Formel öffentlich zu bezweifeln, wo-

---

[1]) Das mir zur Verfügung stehende Borchlorid war käuflich bezogen und enthielt viel Chlorsilicium, von dem ich es durch wiederholte Destillation zu trennen suchte. In Folge geringer Mengen nicht zu entfernenden Siliciumchlorides erhielt ich bei obiger Reaction stets etwas Siliciumtetraphenyl.

[2]) Es wird namentlich von Interesse sein, festzustellen, ob das Triphenylborin die Halogene addirt oder nicht, welch' ersteres, wenn das Bor fünfwerthig, sicher geschehen wird. Frühere Versuche mit $C_6H_5BCl_2$ ergaben, dass, wenn eine Verbindung $C_6H_5BCl_4$ überhaupt existirt, dieselbe doch sehr leicht in C_6H_5Cl und BCl_3 zerfällt, so dass hier keine sicheren Resultate zu erhalten sind.

zu in diesem Falle noch hinzukommt, dass Hr. Polis auch das Siliciumtetratolyl und -tetrabenzyl dargestellt und analysirt hat und dass, wie durch Messungen von Hrn. Prof. Arzruni festgestellt ist, Siliciumtetraphenyl, Zinntetraphenyl und Bleitetraphenyl isomorph sind. Denn dass die letztgenannten Körper an Metall gebundenen Wasserstoff enthalten, wird doch gewiss Niemand annehmen können.

Aachen, den 31. Januar 1889.

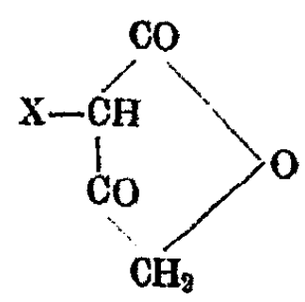
---

52. Robert Moscheles und Hans Cornelius: Bestimmung des Moleculargewichtes der Pentinsäure.

(Eingegangen am 1. Februar.)

[Mittheilung aus dem Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

In unserer Abhandlung »über die Natur der Tetrinsäure und ihrer Homologen« [1]) haben wir gezeigt, dass die sämmtlichen Reactionen dieser Säuren sich in einfacher Weise durch die Annahme der Constitutionsformel:



erklären lassen, in welcher X ein Alkyl bedeutet. Es blieb nur übrig, zu beweisen, dass die Säuren in der That das dieser Formel zukommende Moleculargewicht besitzen.

Wir haben diesen Beweis nunmehr vermittels der Raoult'schen Methode geliefert und geben nachstehend die Resultate unserer Versuche wieder. Nachdem die freien Säuren — wie nach der van't Hoff-Arrhenius'schen Theorie der Lösungen zu erwarten war — in verschiedenen Verdünnungen wechselnde Werthe des Moleculargewichts ergaben, bedienten wir uns zu den weiteren Versuchen des Pentinsäureäthyläthers, von welchem wir noch eine ziemliche Menge in reinem Zustande besassen. Als Lösungsmittel diente Eisessig; die Bestimmungen wurden mit einem Beckmann'schen Apparate ausgeführt.

---

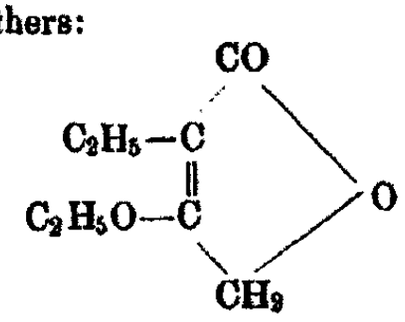
[1]) Diese Berichte XXI, 2603.

I. Menge des angewendeten Eisessigs 18.4400 g; Substanzmenge 0.1735 g; Procentgehalt 0.94. Die beobachtete Gefrierpunktserniedrigung betrug 0.24°.

II. Es wurden zu der Versuchsflüssigkeit von I. weitere 0.3155 g Pentinsäureäther zugegeben, woraus der Procentgehalt sich zu 1.71 berechnet. Beobachtete (Gesammt-)gefrierpunktserniedrigung 0.43°.

III. Es wurden weitere 0.1920 g Substanz zugefügt. Procentgehalt 2.75. Beobachtete Gefrierpunktserniedrigung 0.68°.

Hieraus berechnet sich unter Zugrundelegung der Constante T = 39 das Moleculargewicht zu 153, resp. 155 und 158, während der Formel des Pentinsäureäthyläthers:



das Moleculargewicht 156 entspricht. Es findet also auch durch diese Versuche die aufgestellte Formel ihre Bestätigung.

---

58. Gerdeissen: Untersuchung des Metaamidochinaldins.

[Mittheilung aus dem Laboratorium der kgl. Hochschule zu München.]

(Eingegangen am 28. Januar.)

Döbner und v. Miller haben [1]) durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Chinaldin zwei isomere Mononitrochinaldine erhalten, die im hiesigen Laboratorium als Ortho- und Metaverbindungen erkannt wurden, sofern aus Ortho- und Metanitranilin mit Paraldehyd die gleichen Verbindungen entstanden. Seit dieser Zeit wurden indessen ausser Metachinolinen auch Anachinolinderivate festgestellt und es war bei dem oben angeführten Metanitrochinaldin noch eine offene Frage, ob die Nitrogruppe in der Meta- oder Anastellung war, denn beide Verbindungen können der Theorie nach aus Metanitranilin entstehen. Die nachstehenden Versuche entsprangen folgender Erwägung [2]): Ist die Nitroverbindung eine Anaverbindung, so kann die daraus durch Reduction entstehende Amidoverbindung bei der Chinaldinisirung nur ein Chinolinderivat geben.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 1699.

[2]) Skraup, Wiener Monatsh. V, 531.

Liegt dagegen eine wahre Metaverbindung vor, so können zwei Chinolinderivate entstehen, ein phenantren- und ein anthracenartiges.

Es ist nun zwar zur Zeit der Ausführung dieser Arbeit nicht gelungen, mit dem Amidochinaldin die Chinaldinsynthese auszuführen, wohl aber gelang die Skraup'sche Synthese und sie gab mir ja auf die von mir gestellte Frage ebenso deutlich Antwort wie die Chinaldinsynthese. Es zeigte sich, dass das Metaamidochinaldin von Döbner und v. Miller wirklich eine Meta- und keine Anaverbindung sei.

Nebenbei möchte ich bemerken, dass mir inzwischen auch die Chinaldinsynthesen mit den Amidochinaldinen gelungen sind, worüber ich indess ein andermal berichten werde.

Darstellung des *o*- und *m*-Amidochinaldins.

Die von Döbner und v. Miller angegebene Methode der Nitrirung des Chinaldins habe ich wesentlich verbessern können; statt eine salpetersaure Lösung von Chinaldin in Salpeterschwefelsäure einzutragen, habe ich trockenes Chinaldinnitrat in Schwefelsäure eingetragen und so bessere Ausbeuten als obige Forscher ohne erhebliche Mengen von Verunreinigungen erhalten. Nach der früheren Methode entsteht als Nebenproduct ein Oel, welches die Ausbeute sehr herabdrückt, neben vielen harzigen Producten. Völligen Misserfolg hat man, wenn man von ungereinigtem Chinaldin ausgeht. Die Ueberführung des Chinaldins in das salpetersaure Salz ist allerdings sehr zeitraubend, da man nur über Schwefelsäure im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur die wässerige Lösung eintrocknen lassen darf.

Das trockene Nitrat wurde in Portionen zu 100 g allmählich in die zehnfache Menge englischer Schwefelsäure eingetragen, nach halbstündigem Stehen mit 3 L Wasser verdünnt und mit fester Soda nahezu neutralisirt. Das beim Neutralisiren in sehr geringer Menge auftretende, braune Harz, das immer obenauf schwimmt, kann leicht durch Eintauchen von Filtrirpapier entfernt werden. Wie schon Döbner und v. Miller beobachteten, ist das *o*-Nitrochinaldin in sehr verdünnter Schwefelsäure unlöslich, das *m*-Nitrochinaldin dagegen löslich. Darauf beruht die Trennung der beiden Körper. Ich versetzte die saure Lösung mit einer geringen Menge Natronlauge, so dass die Reaction sauer blieb; hierbei fiel nur *o*-Nitrochinaldin aus, denn es zeigten sich feine Nädelchen, während die Metaverbindung sich in Oeltröpfchen ausscheidet, die erst sehr allmählich erstarren. Ich filtrirte vom *o*-Nitrochinaldin ab, übersättigte das Filtrat mit Natronlauge und stellte es zur Krystallisation an einen kühlen Ort. Aus 100 g salpetersaurem Chinaldin wurden so 37 g *o*- und 56 g *m*-Nitrochinaldin erhalten; beide Producte waren rein und zeigten die von Döbner und v. Miller angegebenen Eigenschaften und Schmelzpunkte.

Reducirt man das *o*-Nitrochinaldin in der von Döbner und v. Miller angegebenen Weise durch Eintragen in Zinn und concentrirte Salzsäure, so erfüllt sich die Flüssigkeit beim Versuch der Herstellung grösserer Mengen, deren genannte Forscher ja nicht bedurften, rasch mit den Nädelchen eines Zinndoppelsalzes des Amidokörpers, erstarrt bald breiartig und macht so das Eintragen weiterer Substanz unmöglich. Ich machte es daher so, dass ich je 30 g *o*-Nitrochinaldin in die für 40 g berechnete Menge Zinnchlorür eintrug. Unter Aufkochen bildet sich bei den ersten Eintragungen eine gelbe, harzartige Masse, die zu Boden fällt; dieselbe repräsentirt wahrscheinlich das Zinnchlorür-Doppelsalz des Nitrokörpers; diese Masse wurde ordentlich zertheilt, löste sich bald auf und trat späterhin überhaupt nicht mehr auf; nur ganz allmählich scheidet sich das Zinndoppelsalz des Amidokörpers in feinen Nädelchen aus, jedoch nie in solcher Menge, dass dadurch die ganze Flüssigkeit zu einem Brei erstarrte. Das ganze Reductionsgemisch wurde in heisse sehr concentrirte Natronlauge eingetragen und das sich ausscheidende rothe Oel mit Aether extrahirt. Nach dem Abdestilliren desselben erstarrt der Rückstand zu einem braunen Krystallkuchen. Die Ausbeute ist theoretisch. Die vollständige Reinigung erfolgte nach den von Döbner und v. Miller gemachten Vorschriften.

Die Reduction des *m*-Nitrochinaldins verläuft genau ebenso. Das Amidoproduct kann nach den Angaben von Döbner und v. Miller durch Auskochen mit Wasser gereinigt werden und entsprechen seine Eigenschaften (Schmelzpunkt etc.) den Angaben jener Forscher.

Condensation von *m*-Amidochinaldin mit Glycerin und Schwefelsäure.

100 g dieses Körpers wurden in einem langhalsigen Rundkolben mit 320 g Glycerin und 75 g *o*-Nitrophenol gemischt. Dazu wurden allmählich 270 g englische Schwefelsäure gesetzt. Die Reaction verlief wie gewöhnlich unter anfänglich starker Erwärmung; es wurde über freier Flamme das Gemisch zwei Stunden im Sieden erhalten. Dann wurde mit zwei Liter Wasser verdünnt, von wenig braunem Harz filtrirt und eingedampft, bis das in geringer Menge noch vorhandene *o*-Nitrophenol mit den Wasserdämpfen vollständig entwichen war. Ein Theil des letzteren war in Amidophenol und weiterhin, wie schon Skraup angegeben hat, in Oxychinolin übergegangen, das nach dem Versetzen der Masse mit Soda mit Wasserdampf abgetrieben wurde. Beim weiteren Uebersättigen mit Natronlauge schied sich ein Harz ab, das mit Wasser gewaschen und auf Filtrirpapier getrocknet wurde. Das alkalische Filtrat mit Benzol extrahirt gab noch etwas Base. Diese sowohl, wie die aus dem Harze durch Auskochen mit Benzol

gewonnene Base bildete ein dunkles, zähes Oel, das nur schwer in den festen Zustand überging. Am besten wird es mit Salzsäure versetzt und der hierdurch erhaltene Krystallkuchen mit kaltem Alkohol gedeckt. Das Salz wird dann in Wasser gelöst, mit Ammoniak versetzt und mit Benzol extrahirt, die Benzollösung mit Aetzkali getrocknet und das nach dem Entfernen des Benzols bleibende Oel destillirt. Das Destillat erstarrt schön krystallinisch. Diese Krystallmasse besteht aus zwei Basen, deren Trennung durch kalten Aether gelingt. Der bei weitem grösste Theil löst sich hierbei auf, während ein geringer weisser, krystallinischer Rückstand bleibt.

Die in Aether lösliche Base wird durch wiederholtes Umkrystallisiren ihres salzsauren Salzes aus heissem Alkohol und nachheriges Zersetzen mit Ammoniak als Oel gewonnen, das beim Umrühren zu weissen Krystallnädelchen erstarrt, die wasserhaltig sind und bei 49—50° schmelzen. Ueber Schwefelsäure entweicht das Wasser und der Schmelzpunkt liegt nun bei 64—65°. Die Base ist löslich in kochendem Wasser, beträchtlich löslich sogar in ammoniakhaltigem kaltem Wasser; in wässrigem und absolutem Alkohol löst sie sich schon in der Kälte, ebenso in Aether. Petroleumäther löst in der Kälte schwer, in der Hitze vollständig und es scheidet sich die Base dann erst nach vollständigem Verdunsten des Petroleumäthers wieder aus. Benzol löst sie leicht in der Kälte. Die Base ist kaum flüchtig mit Wasserdämpfen, lässt sich unzersetzt destilliren (der Siedepunkt liegt über 360°) und besitzt in der Wärme einen süsslichen, glycolartigen Geruch.

Die Analyse ergab:

Ber. für $C_{13}H_{10}N_2 + 3H_2O$		Gefunden	
H_2O	21.77	21.52	21.57 pCt.

Ber. für $C_{13}H_{10}N_2$		Gefunden		
C	80.41	80.39	79.90	— pCt.
H	5.15	5.60	5.45	— »
N	14.43	13.84	13.58	14.76 »

Salze der ätherlöslichen Base. Salzsaures Salz: Schneeweisse, aus lauter kleinen Nädelchen bestehende Krystallmasse. Aus verdünnten Lösungen langsam krystallisirend, entstehen oft centimeterlange, schmale Nadeln, die starken Glanz besitzen, aber nur kurze Zeit an der Luft liegend rasch verwittern. In kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich, löslich in heissem, wässrigen, schwerer in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether.

Analyse des rasch abgepressten Salzes:

Ber. für $C_{13}H_{10}N_2 . HCl + H_2O$		Gefunden	
Cl	14.29	15.14	14.01 pCt.
H_2O	7.24	6.13 [1])	— »

Schwefelsaures Salz: Die Base, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, löst sich, erstarrt aber beim Umrühren zu einem Brei weisser Nädelchen. Aus heissem Alkohol umkrystallisirt erhält man schneeweisse, feine, seidenglänzende Nädelchen, die an der Luft etwas verwittern.

Analyse des wasserhaltigen Salzes:

Ber. für $C_{13}H_{10}N_2 . H_2SO_4 + H_2O$		Gefunden
H_2O	5.77	5.69 pCt.
H_2SO_4	31.93	32.02 »

Analyse des wasserfreien, über Schwefelsäure getrockneten Salzes:

Ber. für $C_{13}H_{10}N_2 . H_2SO_4$		Gefunden
H_2SO_4	33.59	33.75 pCt.

Pikrinsaures Salz: Aus alkoholischer Lösung erhalten: feine, schwefelgelbe Nädelchen; schwer löslich selbst in sehr viel kochendem Alkohol, krystallisirt daraus in langen, schön glänzenden, hellgelben Nadeln. Es schmilzt unter gleichzeitiger Zersetzung bei 216—217°.

Analyse:

Ber. für $C_{13}H_{10}N_2 . C_6H_2(OH)(NO_2)_3$		Gefunden
N	16.16	16.45 pCt.

Chromsaures Salz: Rothgelber, krystallinischer Niederschlag, löslich in kochendem Wasser, daraus in rothen, derben, stark glänzenden Prismen krystallisirend.

Analyse:

Ber. für $(C_{13}H_{10}N_2)_2 . H_2Cr_2O_7$		Gefunden
Cr_2O_3	25.20	25.33 pCt.

Platindoppelsalz: Aus wässriger Lösung fleischrother, krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in heissem Wasser, schwer löslich in heisser verdünnter Salzsäure und in Alkohol, leichter löslich in kochender concentrirter Salzsäure, krystallisirt daraus in Form eines rothen Krystallpulvers.

Analyse des wasserhaltigen Platinats:

	Berechnet für $C_{13}H_{10}N_2 . PtCl_6H_2 + H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.
H_2O	2.89	2.58	2.57 pCt.
Pt	31.25	31.16	31.01 »

[1]) Der Punkt der Entwässerung lässt sich nicht genau treffen, da schon bei 100° etwas Salzsäure entweicht und über Schwefelsäure nicht alles Wasser weggeht.

Analyse des wasserfreien Platinats:

	Berechnet für $C_{13}H_{10}N_2 . PtCl_6H_2$	Gefunden
Pt	32.21	32.15 pCt.

Jodäthylat: Erhalten durch Erhitzen der Componenten im Rohr auf 100—110°; hellbraune, glänzende Kryställchen, durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Wasser gereinigt.

Analyse:

	Berechnet für $C_{13}H_{10}N_2 . C_2H_5J + 2H_2O$	Gefunden
J	32.90	32.70 pCt.

Platindoppelsalz des Chloräthylats: Erhalten aus der wässrigen Lösung des mit Silbernitrat behandelten Jodäthylats durch Versetzen mit Salzsäure und Eindampfen, nachdem das Chlorsilber abfiltrirt worden war. Wasserfreie, schöne, orangerothe Krystalle.

Analyse:

	Berechnet für $C_{13}H_{10}N_2 . C_2H_5Cl . PtCl_6H_2$	Gefunden
Pt	30.78	30.82 pCt.

Es tritt demnach trotz der zwei Stickstoffradicale nur ein Alkylhalogenür ein.

Die in Aether schwer lösliche Base bildet nach der Trennung eine schwach grau gefärbte, flockig aussehende, jedoch vollständig krystallinische Masse. Sie wird mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und bildet concentrisch gruppirte, rein weisse, seidenglänzende, wasserhaltige Nädelchen, die an der Luft nicht verwittern und bei 81—82° schmelzen. Ueber Schwefelsäure geht das Krystallwasser weg; die wasserfreie Base erscheint als matt weisses, sehr leichtes Pulver vom Schmelzpunkte 108—109°; leicht löslich in warmem Benzol und heissem verdünntem Alkohol, schwerlöslich in kaltem verdünntem Alkohol, unlöslich in kaltem Aether und Petroleumäther, merklich löslich in heissem Aether, vollständig in heissem Petroleumäther. Aus sehr verdünntem, heissem Alkohol wird sie oft in zwei Centimeter langen, starkglänzenden farblosen Nadeln erhalten. Sie lässt sich unzersetzt destilliren.

Wasserbestimmung:

	Berechnet für $C_{13}H_{10}N_2 + 4H_2O$	Gefunden
H_2O	27.06	26.94 pCt.

Analyse der wasserfreien Base:

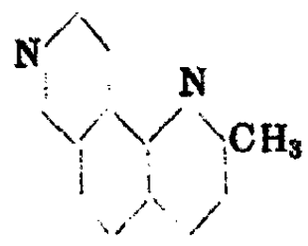
	Berechnet für $C_{13}H_{10}N_2$	Gefunden
C	80.41	79.99 pCt.
H	5.15	5.46 »
N	14.43	14.54 »

Die in Aether unlösliche Base wurde in zu geringer Menge erhalten, um Salze derselben darstellen zu können. Doch zeigen die im Nachfolgenden zusammengestellten Eigenschaften der zwei Basen zur Genüge, dass wirklich zwei verschiedene Körper aus dem Metaamidochinaldin gewonnen worden sind.

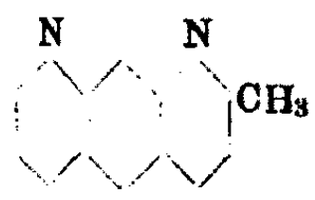
Aetherlösliche Base:	Aetherunlösliche Base:
Hydrat schmilzt bei 49—50°. Wasserfreie Base schmilzt bei 64—65°.	Hydrat schmilzt bei 81—82°. Wasserfreie Base schmilzt bei 108—109°.
Löst sich leicht in jedem Gemisch von Alkohol und Wasser, schon in der Kälte.	Löst sich nur in heissem verdünntem Alkohol und krystallisirt beim Erkalten gleich aus.
Löslich in kaltem Aether.	Unlöslich in kaltem Aether.
Krystallisirt mit 3 Mol. Wasser.	Krystallisirt mit 4 Mol. Wasser.

Dem verwendeten sogenannten *m*-Amidochinaldin kann also nur die Constitution eines wahren Metasubstitutionsproductes zu kommen:

Welche der beiden möglichen Formeln aber



oder



(die phenantren- oder die anthracenartige) der einen und welche der anderen Base, die durch die Skraup'sche Reaction aus der Metaverbindung erhalten wurden, zukommt, liess sich zunächst nicht sagen und konnte nur durch die Oxydation festgestellt werden. Es genügte, die in grösserer Menge erhaltene in Aether leicht lösliche Base zu oxydiren, da sich dann die Constitution der zweiten Base von selbst ergab. Oxydirt man das Methyl derselben zu Carboxyl und spaltet aus der gebildeten Carbonsäure Kohlensäure ab, so muss ich entweder das Skraup'sche Phenantrolin (dargestellt aus *m*-Phenyldiamin mit Glycerin und Schwefelsäure) erhalten, wenn der verarbeiteten Base die erstere von obigen Formeln zukommt, oder es entsteht ein davon verschiedener Körper: dann muss der oxydirten Base die zweite Formel entsprechen.

Oxydation der ätherlöslichen Base.

Durch Chromsäure und Schwefelsäure hoffte ich im Hinblick auf analoge Versuche das Chinaldinmethyl in Carboxyl überführen zu können. Bei einem Ansatz von 5 g Base mit 14 g Chromsäure und 20 g concentrirte Schwefelsäure erhielt ich etwa $^1/_{10}$ g einer Säure, die aus salzsäurehaltigem Wasser unter Zusatz von Thierkohle in weissen Nädelchen erhalten wurde, welche bei 208—209° schmolzen. Die

Menge der Säure war zu gering, um sie genauer zu untersuchen. Dieselbe Säure wurde aber in grösserer Menge mit übermangansaurem Kali gewonnen und erwies sich als die gesuchte Phenantrolincarbonsäure. Die Oxydation mit übermangansaurem Kali nahm ich folgendermaassen vor: 10 g Base wurden in ½ L suspendirt, mit 9 g concentrirter Schwefelsäure versetzt, mit 1 L Wasser verdünnt und mit einer Lösung von 24 g Permanganat in ½ L Wasser allmählich versetzt. Es findet immer sehr rasch Entfärbung statt; starker Geruch nach Essigsäure macht sich bemerkbar. Nach Beendigung der Reaction wird filtrirt, der Braunstein mit verdünnter Natronlauge ausgekocht, die gelbe alkalische Lösung mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat das amorphe, voluminöse, bald dunkelwerdende Silbersalz gefällt, rasch abgesaugt, in Wasser suspendirt und unter Erhitzen mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Aus dem Filtrate vom Schwefelsilber scheidet sich die Säure beim Erkalten sofort in hellbraunen Krystallwärzchen aus. Auch hier wurden aus 10 g Base nie mehr wie 0.5—0.6 g Säure erhalten. Die Säure ist in kaltem Wasser unlöslich; leichter in schwach salzsäurehaltigem Wasser. Kocht man diese Lösung mit Thierkohle und wiederholt die Reinigung drei- bis viermal, so erhält man sie in ganz schwach gelblich gefärbten Nädelchen, die wasserhaltig sind und lufttrocken bei 208—209° schmelzen, bei 210° sich aber stürmisch unter Kohlensäureentwicklung zersetzen.

Analyse der wasserhaltigen Säure:

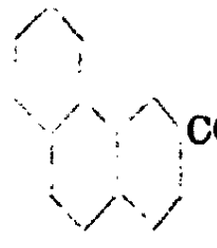
	Berechnet für $C_{13}H_8N_2O_2 + H_2O$	Gefunden
H_2O	7.43	8.00 pCt.

Analyse der wasserfreien Säure:

	Berechnet für $C_{13}H_8N_2O_2$	Gefunden
C	69.64	69.37 pCt.
H	3.57	3.64 »
N	12.57	12.84 »

Neben dieser Säure, die ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser wegen beim Braunstein zu suchen ist, wurden aus dem Filtrate desselben neben unveränderter Base noch zwei Säuren isolirt, die aber in sehr geringer Menge auftraten und deshalb nicht weiter untersucht wurden.

Destillation der Carbonsäure. Die Constitution der bei 209° schmelzenden Säure dürfte wohl auf die zwei Fälle beschränkt sein:



oder

Spaltet man Kohlensäure ab, so resultirt entweder das Skraup-sche Phenantrolin oder ein bis jetzt noch nicht dargestellter Körper.

2 g Säure wurden in einem Kölbchen im Schwefelsäurebade erhitzt. Nachdem alle Kohlensäure entwichen war, wurde der braune Inhalt in verdünnter Salzsäure gelöst, von etwas kohligem Rückstand filtrirt, mit Kaliumbichromat versetzt und dann die Flüssigkeit nach dem vorsichtigen Concentriren am Wasserbade ins Vacuum über concentrirte Schwefelsäure und Aetzkalk gestellt. Bald schieden sich prächtige, rothe, in einander verwachsene Krystalle ab, die aus heissem Wasser in centimeterlangen, goldgelben, glänzenden Nadeln krystallisirten. Eine Vergleichung mit dem Phenantrolinchromat von Skraup ergab eine vollständige Uebereinstimmung.

Analyse:

	Berechnet für $(C_{12}H_8N_2)_2H_2Cr_2O_7$	Gefunden
Cr_2O_3	26.29	26.35 pCt.

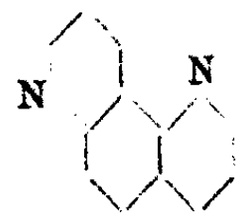
Die aus dem Chromat freigemachte Base war zunächst wasserhaltig, zeigte den Schmelzpunkt 65°. Ueber Schwefelsäure getrocknet, schmolz sie bei 78°. Diese Thatsachen, wie noch verschiedene Eigenschaften der Base stimmten scharf überein mit den entsprechenden Angaben Skraup's über das Phenantrolin. Auch ein in geeigneter Weise dargestelltes Pikrat, besass denselben Schmelzpunkt (238°) und dieselben Eigenschaften wie das Phenantrolinpikrat.

Analyse des Pikrats:

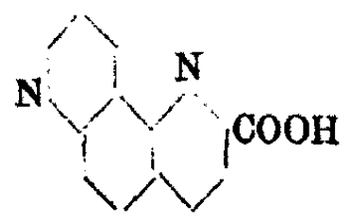
	Berechnet für $C_{12}H_8N_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$	Gefunden
N	17.11	16.70 pCt.

Das Pikrat verbrennt sehr schwer.

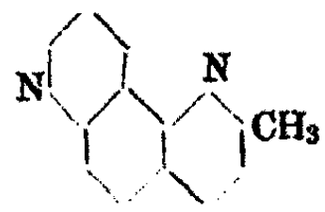
Die mir vorliegende Base ist wohl zweifelsohne identisch mit dem Phenantrolin. Skraup hat dessen Constitution wie nachfolgend festgestellt:



Somit kann meiner der Destillation unterworfenen Säure, übereinstimmend mit den analytischen Zahlen blos die Zusammensetzung zukommen:

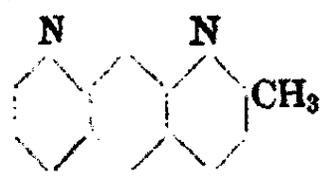


woraus folgt, dass die ursprüngliche, in Aether lösliche Base die Formel besitzt:



Sie repräsentirt ein Methylphenantrolin; die beschriebene Carbonsäure ist eine Phenantrolincarbonsäure.

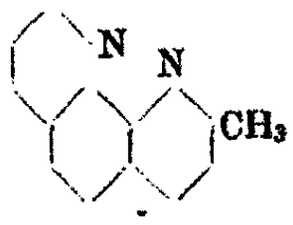
Für die in Aether unlösliche Base bleibt demnach keine andere Constitution, als folgende:



Sie ist zu einer bis jetzt unbekannten Körperklasse zugehörig.

Anhang. Condensation von *o*-Amidochinaldin mit Glycerin und Schwefelsäure (unter Zusatz von *o*-Nitrophenol).

Da ich eben grössere Mengen von *o*-Amidochinaldin zur Hand hatte, das ich durch Reduction des bei der Nitrirung von Chinaldin erhaltenen *o*-Nitroproductes mir leicht beschaffen konnte und dessen Constitution von Döbner und v. Miller[1]) durch seine Darstellung aus *o*-Nitranilin bewiesen wurde, so wollte ich es mir nicht entgehen lassen, mittelst der Skraup'schen Reaction mir das Methylphenantrolin von der Formel



zu verschaffen; das demselben zu Grunde liegende Phenantrolin liesse sich aus *o*-Phenylendiamin mittelst der Skraup'schen Synthese erhalten, ist bisher aber nicht dargestellt worden.

Die Reaction verläuft wie beim *m*-Amidochinaldin, nur etwas heftiger. Das Reactionsproduct ist ein schmieriges Harz, in der alkalischen Lösung ist viel Base noch gelöst, die durch Benzol entzogen wird. Die Krystallisation geschieht am besten aus heissem Benzol unter Zusatz von etwas Thierkohle. Es wird so ein zartes weisses Krystallpulver erhalten. Es löst sich beträchtlich in alkalischem, fast nicht in reinem Wasser, ziemlich leicht in kaltem Benzol und Eisessig, leicht in Chloroform, sehr leicht in heissem Benzol, ziemlich schwer in Aether, noch schwerer in Ligroïn und Petroleumäther. Die

[1]) Diese Berichte XVII, 1699.

Basis ist nicht flüchtig mit Wasserdämpfen und lässt sich nicht unzersetzt destilliren. Lufttrocken zeigt sie den Schmelzpunkt 53° und ist wasserhaltig. Bei 100° entweicht das Wasser und die wasserfreie Base schmilzt bei 75—76°.

Analyse der wasserhaltigen Base:

	Berechnet für $C_{13}H_{10}N_2 + 2H_2O$	Gefunden
H_2O	15.65	15.41 pCt.

Analyse der wasserfreien Base:

	Berechnet für $C_{13}H_{10}N_2$	Gefunden
C	80.41	80.65 pCt.
H	5.18	5.43 »
N	14.43	14.52 »

Ueber ihre Constitution kann ein Zweifel nicht bestehen.

---

54. Friedrich Seitz: Ueber β-Naphtochinaldin.

[Mittheilung aus dem Laboratorium der kgl. Hochschule zu München.]

(Eingegangen am 28. Januar.)

Seinerzeit habe ich die Darstellung grösserer Mengen von Döbner- und v. Miller'schem β-Naphtochinaldin unternommen, um dasselbe mit dem Knorr'schen [1]), damals auch β-Naphtochinaldin genannten Körper zu vergleichen und die Verhältnisse aufzuklären, welche den Unterschied dieser beiden Basen bedingten. Bei der Döbner- und v. Miller'schen Reaction sind ja zwei isomere β-Naphtochinaldine denkbar, wovon dem einen eine phenanthrenartige dem anderen eine anthracenartige Constitution zukommt. Diese Zweifel haben sich inzwischen [2]) in anderer unerwarteter Weise gelöst, sofern sich die Knorr'schen Basen als Lepidine und nicht als Chinaldine erwiesen haben. Die Aufklärung der Constitution des β-Naphtochinaldins blieb indessen immer noch offene Frage, deren Lösung an Reiz nicht verloren hatte und da ich im Besitz grösserer Mengen des Präparates war, so konnte ich eine genaue Untersuchung des Körpers und seiner Spaltungsproducte vornehmen.

Die Darstellung des β-Naphtochinaldins gelingt nach den Angaben obiger Forscher in vorzüglicher Weise. Aus 100 g β-Naphtylamin

---

[1]) Diese Berichte XVII, 543.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 236, 83, 90.

wurden 70 g beinahe reine Chinaldinbase gewonnen. Zu den bereits von Döbner und v. Miller angegebenen Eigenschaften möchte ich noch folgende hinzufügen:

Aus Aether krystallisirt die Base in farblosen Tafeln, die nach gütiger Mittheilung des Hrn. Prof. Haushofer dem rhombischen System angehören. Der Schmelzpunkt der auf verschiedene Weise gereinigten Base liegt bei 82°. Mit Wasserdampf ist sie sehr schwer flüchtig.

Chlorhydrat, $C_{14}H_{11}N.HCl + 2H_2O$. Löst man die Base in heisser verdünnter Salzsäure, so scheidet sich beim Erkalten sofort das Chlorhydrat in feinen, seideglänzenden Nadeln aus. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, leichter in kochendem. Salzsäurehaltiges Wasser löst es noch schwieriger als reines.

Die Analyse ergab:

Ber. für $C_{14}H_{11}N.HCl + 2H_2O$		Gefunden
Cl	13.37	13.27 pCt.
H_2O	13.55	13.47 »

Ber. für $C_{14}H_{11}N.HCl$		Gefunden
Cl	15.46	15.26 pCt.

Nitrat, $C_{14}H_{11}N.NO_3H + H_2O$. Dasselbe wird erhalten durch Sättigung von verdünnter Salpetersäure mit der Basis bei gewöhnlicher Temperatur. Beim Stehen über Schwefelsäure krystallisirt es dann in feinen, weissen Nädelchen aus, welche beim Liegen an der Luft eine blass rosarothe Farbe annehmen und dabei theilweise verwittern. In Wasser ist es leicht löslich.

Analyse des lufttrockenen Salzes:

Ber. für $C_{14}H_{11}N.NO_3H + H_2O$		Gefunden
N	10.21	10.10 pCt.
H_2O	6.05	6.36 »

Sulfat, $C_{14}H_{11}N.H_2SO_4 + 2H_2O$. Löst man die Base in verdünnter warmer Schwefelsäure und lässt erkalten, so scheidet sich das saure Sulfat in Form von äusserst feinen Nädelchen aus. In kaltem Wasser ist es nicht besonders leicht löslich; sehr leicht in heissem. Salzsäure bringt in der wässerigen Lösung des Sulfats eine Ausscheidung von Chlorhydrat hervor.

Berechnet für $C_{14}H_{11}N.H_2SO_4 + 2H_2O$		Gefunden I.	II.	III.	
SO_4H_2	29.97	29.95	—	—	pCt.
H_2O	11.01	—	11.20	11.04	»

Pikrat, $C_{14}H_{11}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$. Das pikrinsaure Salz wird in Form mikroskopischer Nädelchen erhalten, beim Zusammengiessen einer alkoholischen Lösung der Base und einer heissen alkoholischen Pikrinsäurelösung. In kaltem Wasser ist das Salz so gut wie unlös-

lich; in kochendem löst es sich nur sehr schwer. Von Eisessig wird es leicht gelöst, ist aber aus dieser Lösung auch nur in mikroskopischen Nädelchen zu erhalten. Das Salz schmilzt unter Zersetzung bei 220—221°.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$	Gefunden I.	II.
N	13.27	13.68	13.78 pCt.

Jodmethylat, $C_{14}H_{11}N.JCH_3$, wird erhalten durch einstündiges Erhitzen gleicher Moleküle Jodmethyl und Base im zugeschmolzenen Rohr auf 110° als schwefelgelbe feste Masse. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser erhält man es in strohgelben Nadeln. In kaltem Wasser ist es schwer, in kochendem leicht löslich; in Alkohol selbst in kochendem sehr schwer löslich. Es zeigt keinen glatten Schmelzpunkt und schmilzt unter Zersetzung bei 241—247°.

	Ber. für $C_{14}H_{11}N.JCH_3$	Gefunden
J	37.90	37.69 pCt.

Nitrirung des β-Naphtochinaldins.

Durch Einwirkung eines Gemisches von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure gelangten Döbner und v. Miller[1]) zu den Mononitrochinaldinen. Dies gelingt bei dieser Basis nicht. Es werden unter diesen Verhältnissen hier 4 Körper erhalten, deren zwei in Alkohol löslich, die anderen zwei unlöslich sind. Bei ersteren befindet sich ein Dinitronaphtochinaldin, bei letzteren ein Dinitro- und ein Tetranitronaphtochinaldin. Der in Alkohol löslichen Dinitroverbindung, welche aus heissem Eisessig krystallisirt erhalten wird und bei 226—227° schmilzt, ist noch eine zweite in Eisessig schwer lösliche Verbindung beigemischt, die bei 250° schmilzt, aber noch nicht näher untersucht worden ist.

Die Dinitroverbindung gab bei der Analyse folgende Werthe:

	Berechnet für $C_{14}H_9(NO_2)_2N$	Gefunden I.	II.
N	14.84	14.39	14.45 pCt.

In Alkohol unlöslich sind zwei Verbindungen: ein weiteres Dinitro- und ein Tetranitronaphtochinaldin. Diese beiden trennt man auch wieder am besten durch heissen Eisessig. Beim Erkalten fällt zuerst der Tetranitrokörper in graubraunen, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 277° aus. Diese Nitroverbindung ist in Eisessig schwer löslich, in Alkohol so gut wie unlöslich.

	Ber. für $C_{14}H_7(NO_2)_4N$	Gefunden
N	18.76	18.96 pCt.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 1699.

Der Dinitrokörper befindet sich in der Eisessigmutterlauge und scheidet sich in langen, gelbrothen Nadeln aus, welche ähnlich dem bei 250° schmelzenden Nitrokörper nach kurzem Liegen an der Luft ihre Farbe und ihren Glanz verlieren und dann beinahe weiss sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 230°.

Ber. für $C_{14}H_9(NO_2)_2N$		Gefunden
N	14.84	14.74 pCt.

Eine dritte Dinitroverbindung vom Schmelzpunkt 205—212° wurde erhalten als ich das trockene salpetersaure Salz der Base in englische Schwefelsäure eintrug. Die Reactionsmasse scheidet beim Verdünnen mit viel Wasser einen gelbrothen Körper aus, der aus kochendem Alkohol in farblosen Nadeln von obigem Schmelzpunkt erhalten wird. Dieser Nitrokörper ist leicht löslich in Benzol, unlöslich in Petroläther.

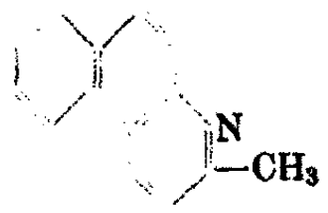
Ber. für $C_{14}H_9(NO_2)_2N$		Gefunden
C	59.37	59.82 pCt.
H	3.18	3.86 »
N	14.84	14.75 »

Es sind demnach 5 Nitrokörper erhalten worden; drei Dinitro- und eine Tetranitroverbindung, der fünfte ist in seiner Zusammensetzung noch unbekannt.

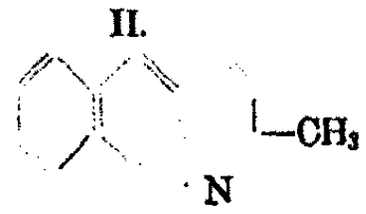
Oxydation des β-Naphtochinaldins.

Für die Constitution des β-Naphtochinaldins sind wie erwähnt zwei Fälle denkbar, je nachdem bei der Condensation die Anordnung der Kohlenstoffatome phenanthrenartig oder anthracenartig vor sich geht. Die folgenden beiden Formeln kommen demnach in Frage:

I.



II.



Es war nun zu erwarten, durch die Oxydation diese Frage lösen zu können. Der Versuch, die Basis mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung zu oxydiren, wie es bisher immer geschehen war, führte zu keinem Resultat. Die mannichfaltigsten Modificationen der Versuchsbedingungen fruchteten nichts. Bei Anwendung von wenig Chromsäure wird der weitaus grösste Theil der Basis unverändert zurückgewonnen; bei Anwendung eines Ueberschusses von Chromsäure tritt totale Verbrennung ein und nur minimale Quantitäten der Base werden zurückerhalten.

Anders verhält sich das β-Naphtochinaldin gegen Kaliumpermanganat. Von demselben wird es ziemlich glatt oxydirt und hat sich als zweckmässigstes Verfahren folgendes erwiesen:

Je 10 g Base werden in $1^1/_2$ L Wasser suspendirt und dann hierzu 10 g reine concentrirte Schwefelsäure gegeben. Die Basis geht hierbei als Sulfat vollständig in Lösung. Zur erkalteten Lösung wird nun portionenweise eine Lösung von 30 g Permanganat in 500 ccm Wasser gegeben. Es findet ziemlich rasch Reduction des Permanganats statt und entwickelt sich dabei etwas Kohlensäure. Vom ausgeschiedenen Braunstein, dessen Verarbeitung in der Folge die Hauptmenge der Säure lieferte, wird alsdann abfiltrirt, das schwach sauer reagirende Filtrat genau mit kohlensaurem Kalium neutralisirt und vollends zur Trockne eingedampft. Der vollständig trockne Salzrückstand giebt bei mehrmaligem Auskochen mit Alkohol an denselben nur geringe Mengen unveränderter Basis neben etwas Ortho-Phtalsäure, welche durch Analyse, Schmelzpunkt und Eigenschaften erkannt wurde ab. Kocht man nun das Kaliumsulfat mit Wasser aus, so geht es nicht vollständig in Lösung, sondern es bleibt ein graubrauner Körper ungelöst zurück. Derselbe erweist sich schon bei oberflächlicher Untersuchung als das Mangansalz einer organischen Säure. Zur Gewinnung letzterer wird das Mangansalz in ganz verdünnter Schwefelsäure gelöst und aus der sauren Lösung sämmtliches Mangan durch kohlensaures Kalium gefällt. Das Filtrat hievon wird genau neutralisirt und dann da Mineralsäuren keine Ausscheidung hervorrufen durch Zusatz von Zinknitrat das Zinksalz der Säure gefällt. Dieses mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat vom Schwefelzink auf dem Wasserbade etwas eingeengt. Beim Erkalten scheiden sich eine Menge weisser, stark glänzender Nadeln aus, besonders wenn die Krystallisation rasch erfolgt. Tritt indess langsame Krystallisation ein, so scheiden sich farblose, harte fest mit einander verwachsene Prismen aus. Prismen wie Nädelchen schmelzen bei 201° unter stürmischer Kohlensäureentwickelung.

Die in Nadeln krystallisirende Säure ist in kaltem Wasser äusserst schwer löslich, leichter in kochendem. Ihre wässerige Lösung wird von Ferrichlorid nicht, von Ferrosulfat citronengelb gefärbt. Bei 100° getrocknet verliert sie nicht an Gewicht. Bei der Verbrennung wurden Werthe erhalten, die zur Formel $C_{14}H_{11}NO_4$ führen.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}NO_4$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	65.37	65.38	65.27	pCt.
H	4.28	4.79	4.77	»
N	5.44	—	5.37	»

Die in Prismen krystallisirende Säure ist nach ihren krystallographischen Eigenschaften verschieden von der eben beschrochenen in

Nadeln krystallisirenden. Diese Verschiedenheit rührt von einem Wassergehalt her, denn die wasserfreie Substanz erweist sich mit obiger identisch.

Die Analyse der lufttrockenen Substanz ergab:

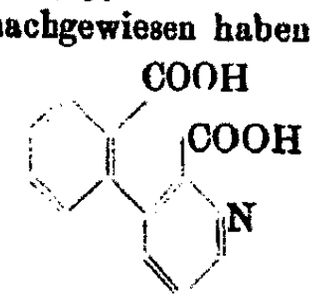
	Berechnet für $C_{14}H_{11}NO_4 + H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.
H_2O	6.58	6.46	6.70 pCt.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

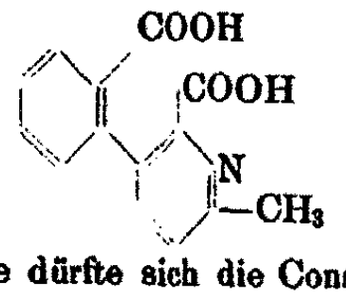
	Ber. für $C_{14}H_{11}NO_4$	Gefunden
C	65.37	65.19 pCt.
H	4.28	4.84 »
N	5.44	5.85 »

Vergleicht man nun die aus diesen Analysen folgende Zusammensetzung der Säure $C_{14}H_{11}NO_4$ mit der der Basis $C_{14}H_{11}N$, so findet man, dass erstere durch Aufnahme von 4 Atomen Sauerstoff aus letzterer entstanden ist, ganz analog der Oxydation des β-Naphtochinolins, welches nach Skraup und Cobenzl[1]) durch Aufnahme von 4 Atomen Sauerstoff in die β-Phenylpyridindicarbonsäure übergeht.

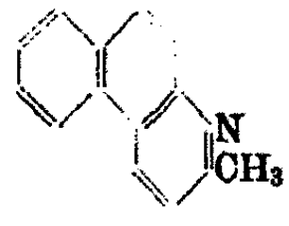
Demnach dürfte die bei der Oxydation des β-Naphtochinaldins erhaltene Säure $C_{14}H_{11}NO_4$ als Methylphenylpyridindicarbonsäure oder vielleicht richtiger als Carboxyphenylpicolincarbonsäure angesprochen werden. Da nun der β-Phenylpyridindicarbonsäure wie Skraup und Cobenzl mit Sicherheit nachgewiesen haben die Constitution:



zukommt, so wird mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit als Constitution für die Carboxyphenylpicolincarbonsäure die folgende angenommen werden dürfen:



Nach dieser Annahme dürfte sich die Constitution des β-Naphtochinaldins wie folgt ergeben:



[1]) Monatshefte IV, 455.

Die Ausbeute an genannter Säure ist so gering, dass an einen weiteren Abbau derselben nicht gedacht werden konnte.

Diese Annahme eben gegebener Constitution wird bestätigt durch die Untersuchung der Naphtochinolincarbonsäure, die sich in dem bei der Oxydation ausgeschiedenen Manganperoxydhydrat vorfand und nachfolgend beschrieben werden soll.

Salze der Carboxyphenylpicolincarbonsäure.

Neutrales Natriumsalz, $C_{14}H_9Na_2NO_4 + 2H_2O$, durch Neutralisation einer abgewogenen Menge Säure mit der äquivalenten Menge Sodalösung und Einengen über Schwefelsäure gewonnen, stellt feine verwachsene Kryställchen dar, die sehr leicht löslich in Wasser, selbst schon in kaltem, nahezu unlöslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in kochendem sind. Die Analyse des lufttrockenen Salzes ergab:

Ber. für $C_{14}H_9Na_2NO_4 + 2H_2O$		Gefunden
Na_2O	18.36	18.21 pCt.
H_2O	10.68	10.63 »

Das Salz verliert sein Krystallwasser grösstentheils erst bei 150°. Das in ganz analoger Weise dargestellte neutrale Kaliumsalz krystallisirt noch schwieriger als das Natriumsalz und ist noch leichter löslich.

Zinksalz, $C_{14}H_9ZnNO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$, wird am besten durch Vermischen der heissen Ammonsalzlösung der Säure mit Zinknitrat gewonnen. Dasselbe ist weder in kaltem noch heissem Wasser merklich löslich.

Das Salz ist wasserhaltig und giebt den grössten Theil seines Wassers erst über 150° ab. Die Analyse führte zu obiger Formel:

	Berechnet für $C_{14}H_9ZnNO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.
ZnO	23.34	23.27	23.13 pCt.
H_2O	7.78	8.02	— »

Kupfersalz, $C_{14}H_9CuNO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Das Ammonsalz in stark verdünnter Lösung mit Kupferacetat versetzt, scheidet nach und nach ein krystallinisches blaugrünes Kupfersalz aus, das unlöslich ist in Wasser und im Ueberschuss des Fällungsmittels. Unter dem Mikroskop betrachtet stellt es Blättchen dar. Das Salz ist wasserhaltig nimmt aber bei 150° noch nicht an Gewicht ab; bei 200° ist es total zersetzt.

	Berechnet für $C_{14}H_9CuNO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	48.69	49.25	— pCt.
H	3.47	3.79	— »
CuO	22.89	22.84	22.85 »

Die übrigen Metallsalze erzeugen meist amorphe im Ueberschuss des Fällungsmittels lösliche Niederschläge.

Naphtochinolincarbonsäure.

Der bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat sich ausscheidende Braunstein wird mit einer ganz verdünnten Natronlauge zweimal ausgekocht und das alkalische Filtrat eingeengt. Hierbei scheidet sich das Natriumsalz einer zweiten Säure aus und zwar fast vollständig wenn die Lösung etwas überschüssiges freies Aetznatron enthält. Dasselbe wird abgesaugt, in Wasser gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure die Säure abgeschieden. So erhalten stellt diese ein gelbliches Pulver dar, das unter dem Mikroskop betrachtet sich als krystallisch erweist.

Auf diese Weise gewinnt man aus 50 g Basis 23—25 g rohe Säure. Zur Reinigung wird sie nochmals in das schön krystallisirende, leicht rein zu erhaltende Natriumsalz verwandelt und durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Salzsäure wieder in Freiheit gesetzt. Man erhält sie auf diese Weise als fast weisses krystallinisches Pulver. Lufttrocken schmilzt sie unter Gasentwickelung bei 187°. Auf dem Platinblech erhitzt schmilzt sie unter Zersetzung und Entwickelung von zu Husten reizenden Dämpfen. Sie ist in kaltem wie kochendem Wasser so gut wie unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in kochendem, woraus sie in weissen äusserst feinen filzigen Nädelchen krystallisirt. In kochendem Eisessig ist sie ebenfalls ziemlich schwer löslich und krystallisirt daraus in mikroskopischen Nadeln. Beim Liegen an der Luft scheint sie sich theilweise zu zersetzen. Die zahlreichen Analysen der auf verschiedene Weise gereinigten Säure führten zu keinem bestimmten Resultat. Es wurde daher versucht, durch Analyse irgend eines Salzes ihre Zusammensetzung zu ermitteln. Hierzu wurde das leicht rein zu erhaltende Natriumsalz gewählt.

Natriumsalz, $C_{14}H_8NaNO_2 + 2^1/_2 H_2O$. Eine verdünnte, warme Lösung der Säure in Natronlauge lässt beim Erkalten ein Natriumsalz ausfallen, das noch einmal aus Wasser umkrystallisirt in sehr schönen stark glänzenden, weissen Schüppchen bezw. Nädelchen erhalten wird, welche in kaltem Wasser ziemlich schwer, leichter löslich dagegen in heissem sind. Das lufttrockene Salz verliert zwar schon bei 120° den grössten Theil seines Krystallwassers, ist aber bei 205° getrocknet noch nicht ganz wasserfrei wie aus nachstehenden Analysen hervorgeht. Die Werthe führen indess zu obiger Formel.

Analyse des bei 205° getrockneten Salzes:

	Berechnet für $C_{14}H_8NaNO_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	68.57	68.65	—	pCt.
H	3.27	4.01	—	»
N	5.71	5.91	—	»
Na	9.38	9.29	9.14	»

Wasserbestimmung:

Ber. für $C_{14}H_8NaNO_2 + 2^1/_2H_2O$		Gefunden
H_2O	15.52	14.96 pCt.

Somit kommt der Säure die Formel $C_{14}H_9NO_2$ zu und erweist sich als β-Naphtochinolincarbonsäure.

Ihre Entstehung ist demgemäss ganz analog der Bildung der Chinaldinsäure von Döbner und v. Miller[1]) aus Chinaldin, nur mit dem Unterschiede, dass hier Chromsäure, bei mir aber Kaliumpermanganat angewendet wurde, ein Reagenz, das beim Chinaldin zur Sprengung des Pyridinkerns führt.

Salze der β-Naphtochinolincarbonsäure.

Baryumsalz, $(C_{14}H_8NO_2)_2Ba + 4H_2O$. Versetzt man die heisse wässerige Lösung des Natriumsalzes der Säure mit Chlorbaryum, so entsteht ein flockiger weisser Niederschlag, der durch anhaltendes Kochen krystallinisch wird. Der Niederschlag ist so gut wie unlöslich in Wasser, sowie im Ueberschuss des Fällungsmittels.

Ber. für $(C_{14}H_8NO_2)_2Ba + 4H_2O$		Gefunden
BaO	23.43	23.56 pCt.

Die Hauptmenge des Krystallwassers entweicht bereits bei 100°; vollständig wasserfrei scheint aber das Salz bei 200° noch nicht zu sein; eine Steigerung der Temperatur ist jedoch wegen bereits beginnender Zersetzung nicht zulässig.

Kupfersalz, $(C_{14}H_8NO_2)_2Cu + 1^1/_2H_2O$. Fällt man die heisse wässerige Lösung des Natriumsalzes der Säure mit Kupfersulfatlösung, so entsteht ein grüner vollständig amorpher Niederschlag, der indess nach einigem Stehen krystallinisch wird. Es ist unlöslich in Wasser, sowie im Ueberschuss des Fällungsmittels. Die im lufttrockenen Salz vorgenommenen Metallbestimmungen weisen darauf hin, dass es $1^1/_2$ Moleküle Krystallwasser enthält. Von denselben verliert das Salz beim Trocknen bis zu 150° nur $^1/_2$ Molekül; höher zu erhitzen, ist indess nicht rathsam, da schon über 150° Zersetzung eintritt. Die Verbrennung des bei 150° getrockneten Salzes bestätigte, dass noch 1 Molekül Wasser zurückgehalten wird.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
für $(C_{14}H_8NO_2)_2Cu + 1^1/_2H_2O$			
CuO	14.79	14.86	14.92 pCt.

Ber. für $(C_{14}H_8NO_2)_2Cu + H_2O$		Gefunden
C	64.00	64.02 pCt.
H	3.43	3.84 »

Ber. für $(C_{14}H_8NO_2)_2Cu + {}^1/_2H_2O$		Gefunden
H_2O	1.74	1.93 pCt.

[1]) Diese Berichte XVI, 2472.

Die β-Naphtochinolincarbonsäure bildet aber nicht nur mit Basen Salze, sondern in Folge ihres basischen Charakters ist sie auch befähigt, mit Mineralsäuren und Metallchloriden Verbindungen einzugehen. Es mögen hier nur das salzsaure Salz und das Platindoppelsalz beschrieben werden.

Salzsaures Salz, $C_{14}H_9NO_2.HCl$. Löst man die Naphtochinolincarbonsäure in viel verdünnter kochender Salzsäure, so erhält man eine gelbe Lösung, aus der beim Erkalten das Chlorhydrat in haarfeinen Nadeln von gelber Farbe krystallisirt. Dasselbe dissociirt mit Wasser und Alkohol sehr leicht. Es ist sehr schwer löslich in verdünnter kochender Salzsäure. Das Salz ist wasserfrei.

Ber. für $C_{14}H_9NO_2.HCl$		Gefunden
Cl	13.67	13.29 pCt.

Chlorplatinat: $(C_{14}H_9NO_2.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe filzige Nädelchen, welche mit Wasser sehr leicht dissociiren; sehr schwer löslich in heisser verdünnter Salzsäure. Sorgt man dafür, dass die Lösung bei der Fällung so verdünnt ist, dass beim Zusatz des Platinchlorids nicht sofort eine Ausscheidung erfolgt, so fällt das Platinat allmählich als dunkel orangefarbener grobkrystallinischer Niederschlag heraus, der unter dem Mikroskop betrachtet, schön ausgebildete sechsseitige Täfelchen zeigt.

Ber. für $(C_{14}H_9NO_2.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$		Gefunden
Pt	21.77	21.77 pCt.
H_2O	4.04	4.83

Der zu hohe Wassergehalt dürfte dadurch erklärt werden, dass das Salz bei 100° schon geringe Zersetzung erleidet.

Destillation der Naphtochinolincarbonsäure.

Von entscheidendem Einfluss für die Beurtheilung der Constitution der Säure und somit der ursprünglichen Chinaldinbase durfte die trockene Destillation der Naphtochinolincarbonsäure angesehen werden. Kommt der Basis nämlich die ihr früher aus Analogiegründen vindicirte Constitution zu, so muss die Naphtochinolincarbonsäure bei der Destillation das β-Naphtochinolin von Skraup und Cobenzl[1]) liefern.

2 g Säure wurden im Schwefelsäurebad auf 190—200° erhitzt. Bei ca. 185° tritt Schmelzung ein, die Masse schäumt stark und es entwickelt sich lebhaft Kohlensäure. Nach Beendigung der Gasentwickelung lässt man erkalten. Die eigenthümlich riechende Schmelze löst sich mit Hinterlassung von etwas verkohlter Substanz in kaltem Alkohol sehr leicht auf. Aus der concentrirten alkoholischen Lösung

[1]) Monatsh. IV, 438.

scheidet sich beim Verdunsten allmählich eine undeutlich krystallisirte Base aus, welche trotz mehrmaligen Umkrystallisirens nicht ganz weiss zu erhalten war, sondern immer einen Stich in's Gelbe zeigte.

Die Base schmilzt bei 90°, riecht nach Acetophenon, ist in kaltem Alkohol und Aether sehr leicht löslich, in Wasser dagegen äusserst schwer. Aus der kochend heissen wässerigen Lösung scheidet sie sich in blendend weissen Schüppchen aus. Ihre alkoholische Lösung färbt sich mit Ferrichlorid sofort braun und nach kurzem Stehen scheiden sich braune dem Ferrihydroxyd ähnliche Flocken aus. Von Kupferacetat wird ihre alkoholische Lösung smaragdgrün gefärbt. Nach längerer Zeit scheiden sich daraus schöne grüne prismatische Kryställchen ab.

Diesen Eigenschaften zufolge dürfte in vorliegender Basis wohl nichts anderes zu suchen sein, als das von Skraup und Cobenzl dargestellte β-Naphtochinolin. Zur völligen Identificirung der Basis mit der Skraup'schen wurden ausserdem noch einige Salze dargestellt und mit den entsprechenden von Skraup beschriebenen verglichen.

Chloroplatinat, $(C_{13}H_9N.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Dargestellt durch Fällung der salzsauren Lösung der Base mit Platinchlorid (im concentrirten Zustand) stellt es einen röthlich gelben Niederschlag dar, der unter dem Mikroskop betrachtet, als aus wohl ausgebildeten Nadeln besteht. Krystallisirt man das so erhaltene Salz aus kochender verdünnter Salzsäure um, so erhält man es in schönen langen, aber sehr dünnen gelben Nadeln. In Wasser ist das Platinat fast unlöslich, sehr schwer löslich in Salzsäure.

Analyse des bei 100° getrockneten Salzes:

	Ber. für $(C_{13}H_9N.HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
C	40.68	40.87 pCt.
H	2.61	3.10 »
N	3.65	3.87 »

Wasser- und Platinbestimmung des lufttrockenen Salzes:

	Berechnet für $(C_{13}H_9N.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.
H_2O	4.48	4.46	4.54 pCt.
Pt	24.16	24.50	23.92 »

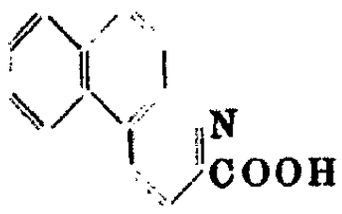
Aus dieser Analyse des Platinsalzes ergiebt sich, dass der Basis die Zusammensetzung: $C_{13}H_9N$ zukommt, wie sie das Naphtochinolin verlangt. Wenn nun auch die Eigenschaften der Basis kaum einen Zweifel liessen, dass dieselbe identisch ist mit dem Skraup'schen β-Naphtochinolin, so zeigt sich doch in der Zusammensetzung der beiden Platinate ein Unterschied im Krystallwassergehalt, sofern das Skraup'sche mit einem Molekül, meines mit zwei Molekülen Wasser krystallisirt. Wiederholte Analysen des auf verschiedene Weise dargestellten Salzes ergaben mir stets dieselben Resultate. Zur Auf-

klärung dieses Sachverhaltes wandte ich mich an Hrn. Prof. Skraup um gütige Zusendung einer Probe seines Platindoppelsalzes. Bereitwilligst stellte mir derselbe etwas von seinem β-Naphtochinolin zur Verfügung, wofür ich ihm zu bestem Dank verpflichtet bin. Bei näherer Vergleichung aber ergab sich, dass auch das Platindoppelsalz der Skraup'schen Basis dieselbe Zusammensetzung wie das von mir beschriebene hat und dürfte somit die kleine Abweichung auf ein Versehen Skraup's zurückzuführen sein.

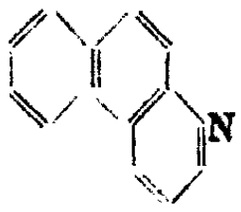
In Uebereinstimmung mit meinen Beobachtungen fanden dann später auch Lellmann und Schmidt [1]) den Wassergehalt des β-Naphtochinolin-Chlorplatinats aus Acroleïn und Bromnaphtylamin sowohl, als auch des Skraup'schen stets zu zwei Molekülen.

Die Identität beider Basen wurde ausserdem noch durch das pikrinsaure- und salzsaure Salz bestätigt.

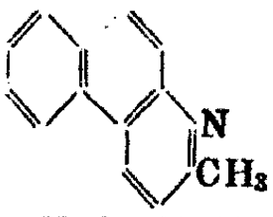
Durch den Abbau der Naphtochinolincarbonsäure zum β-Naphtochinolin ist aber jetzt wohl zweifellos einerseits die Constitution der Säure, andererseits aber die der Basis selbst ermittelt. Letztere hat also phenanthrenartige Constitution. In folgendem seien die Constitutionsformeln für die Naphtochinolincarbonsäure, das Naphtochinolin und das Naphtochinaldin zusammengestellt:



β-Naphtochinolincarbonsäure.



β-Naphtochinolin.



β-Naphtochinaldin.

Im Anschlusse hieran möge noch kurz die Einwirkung von Chloral auf Naphtochinaldin erwähnt sein.

Trichlor-oxy-äthyliden-β-Naphtochinaldin.

W. v. Miller und J. Spady [2]) haben durch Einwirkung von Chloral auf Chinaldin, die seither nur von aromatischen, Aldehyden bezw. Ketonen und Säureanhydriden bekannte Condensation mit Chinaldin auch auf Fettaldehyde ausgedehnt.

Diese Reaction ist inzwischen nicht allein auf Chinolinsubstitutionsproducte, sondern auch in neuester Zeit reichlich auf die methylirten Pyridine angewendet worden.

Ich habe nun diese interessante Reaction auch auf das β-Naphtochinaldin angewendet und dann versucht, das chlorhaltige Product durch Verseifung in die entsprechende ungesättigte Carbonsäure überzuführen.

---

[1]) Diese Berichte XX, 3156.

[2]) Diese Berichte XVIII, 3402.

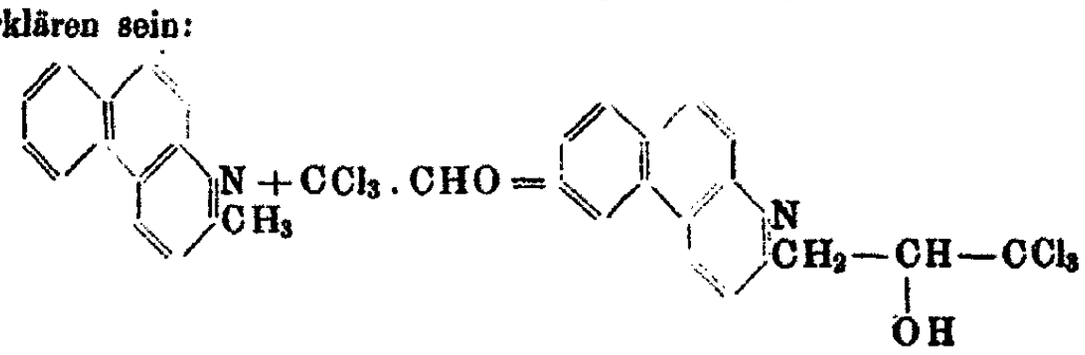
Bringt man β-Naphtochinaldin und Chloral im molecularen Verhältniss zusammen, so tritt sofort Erwärmung ein und scheidet sich innerhalb weniger Minuten das zu erwartende Condensationsproduct aus. Man erhitzt nun noch 5 Stunden im Wasserbad. Es resultirt eine schwarzgraue strahlig krystallisirte Masse, die in kochendem Benzol gelöst und daraus wiederholt umkrystallisirt einen vollständig weissen Körper giebt.

Das Trichlor-oxyäthyliden-β-Naphtochinaldin krystallisirt in farblosen Rhomben vom Schmelzpunkt 185°. In kaltem und kochendem Wasser ist es so gut wie unlöslich; in Aether nahezu unlöslich. Kalter Alkohol löst nur sehr wenig auf, mehr dagegen kochender. Als bestes Lösungsmittel empfiehlt sich kochendes Benzol.

	Berechnet für $C_{16}H_{10}NCl_3 + H_2O$	Gefunden I.	II.	III.	
C	56.38	56.50	—	—	pCt.
H	3.52	3.76	—	—	»
N	4.11	—	4.38	—	»
Cl	31.28	—	—	31.35	»

Bei 100° behält das Trichlor-oxyäthyliden-β-Naphtochinaldin noch vollständig constantes Gewicht. Selbst bei 150° ist der Verlust noch ein ganz minimaler und rührt nicht von Wasserabgabe her, sondern von bereits beginnender Zersetzung. Es kann daher wohl mit ziemlicher Sicherheit angenommen werden, dass hier sowie in den meisten anderen bis jetzt bekannten und sich analog verhaltenden Condensationsproducten von Chinaldinbasen mit Chloral das Wasser nicht die Rolle des Krystallwassers spielt, sondern als Constitutionswasser angesehen werden muss.

Das vorliegende Product dürfte also als Hydroxyverbindung angesprochen werden und ihre Entstehung nach folgender Gleichung zu erklären sein:



Die Ueberführung in β-Naphtochinolin-α-Acrylsäure gelang vorläufig nicht.

55. Georg Rohde: Ueber Py-$\alpha\beta$-Dimethylchinolin.

[Mittheilung aus dem Laboratorium der kgl. Hochschule zu München.]

(Eingegangen am 28. Januar.)

In einer früheren Mittheilung[1]) berichtete ich über eine neue Chinolinbase, welche ich durch Condensation von salzsaurem Anilin mit Tiglinaldehyd, sowie mit einem Gemisch von gleichen Molekülen Acet- und Propylaldehyd erhalten hatte.

In der citirten Mittheilung war die erhaltene Base auf Grund ihrer Synthese und der analytischen Ergebnisse als Py-$\alpha\beta$-Dimethylchinolin angesprochen worden. Mittlerweile konnte nun diese Auffassung sicher begründet werden.

Unterwirft man die Base in schwefelsaurer Lösung einer Oxydation mit soviel Chromsäure, als zur Oxydation einer Methylgruppe erforderlich ist, so gelingt es unschwer, aus dem Oxydationsproduct eine in feinen, fast weissen Nädelchen krystallisirende Säure zu erhalten, welche sich durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser auszeichnet und auch in Alkohol nur mässig löslich ist. Der Schmelzpunkt der Säure wurde zu 234° gefunden. Die Analyse führte zur Formel einer Monomethylchinolincarbonsäure.

	Berechnet für $C_9H_5N(CH_3).COOH$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	70.59	70.70	—	pCt.
H	4.81	5.04	—	»
N	7.49	—	7.79	»

Erhitzt man die Säure längere Zeit im Schwefelsäurebad über ihren Schmelzpunkt, so erhält man ein braunes, nach Chinaldin riechendes Oel von basischem Charakter, welches mit Wasserdampf destillirt in farblosen Tropfen übergeht und sich mit Hülfe seines Platindoppelsalzes leicht als Chinaldin charakterisiren lässt.

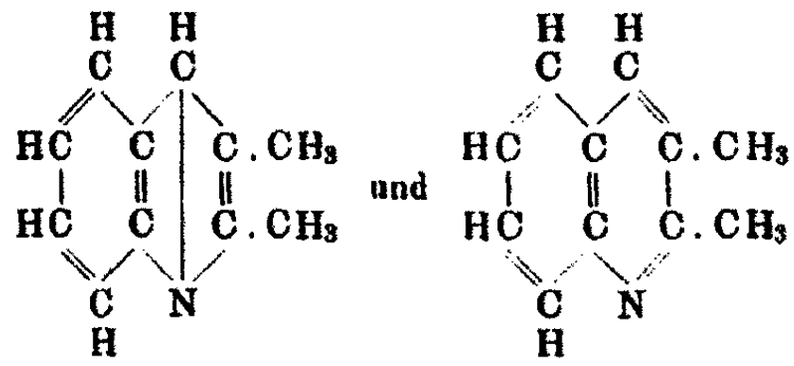
Dieses Verhalten der Säure macht es im Zusammenhange mit den Eigenschaften und der procentischen Zusammensetzung derselben zweifellos, dass in ihr die α-Methylchinolin-β-carbonsäure vorliegt, welche Friedländer und Göhring[2]) durch Condensation von Orthoamidobenzaldehyd mit Acetessigester und Verseifen des so entstehenden Esters erhalten haben.

Hieraus folgt mit Nothwendigkeit, dass die erhaltene Chinolinbase ein Dimethylchinolin ist, dessen Methylgruppen in der α- und

[1]) G. Rohde, diese Berichte XX, 1911.

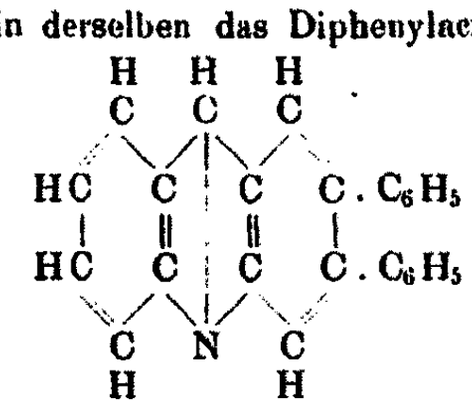
[2]) Friedländer und Göhring, diese Berichte XVI, 1836.

β-Stellung des Pyridinkerns sich befinden, so dass hinsichtlich der Constitution der Basis nur noch die Wahl bleibt zwischen den Formeln:

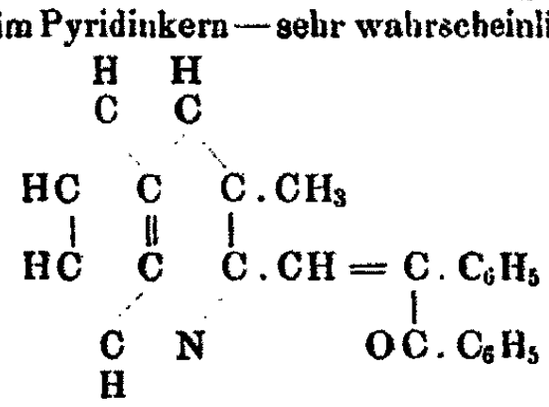


Um eine Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln herbeizuführen, versuchte ich, ausgehend vom Py-αβ-Dimethylchinolin, in die Gruppe des Acridins zu gelangen.

In der That schien dieses Ziel schon erreicht, als es nach mehrfachen vergeblichen Condensationsversuchen mit Glyoxal, Tetrabromacetylen, Phenanthrenchinon und Brenztraubensäure gelang, durch 24stündiges Erhitzen molecularer Mengen von Py-αβ-Dimethylchinolin und Benzil auf 100° eine bereits kurz beschriebene Basis vom Schmelzpunkt 173° [1]) zu erhalten, welche durch ihre Eigenschaften, namentlich durch die intensive, grüne Fluorescenz ihrer Salzlösungen in auffallender Weise an Acridin erinnerte. Die Bildung der Base erweckte die Hoffnung, dass in derselben das Diphenylacridin von der Form:



vorläge, die Analyse lehrte indessen alsbald, dass nur eine Methylgruppe des Dimethylchinolins mit dem Benzil in Reaction getreten war, so dass der erhaltenen Base — unter vorläufiger Vernachlässigung der Bindungsweise im Pyridinkern — sehr wahrscheinlich die Constitution:



zukommt.

[1]) In krystallisirtem Zustande schmilzt die Base bei 176°.

	Berechnet für $C_{25}H_{19}NO$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	85.96	86.07	85.86	pCt.
H	5.45	5.67	5.50	»

Da indessen nicht ausgeschlossen war, dass sich der Ringschluss bei gesteigerter Temperatur vielleicht doch würde vollziehen lassen, so wurde die erhaltene Base während mehrerer Stunden auf 180° erhitzt. Hierbei vollzog sich unter raschem Erstarren des anfänglich geschmolzenen Productes eine glatte Umwandlung in eine schöne, krystallisirte, gelbe Substanz vom Schmelzpunkt 240°, welche im Gegensatz zum Ausgangsproduct kaum noch basische Eigenschaften besitzt und in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln ausserordentlich schwer löslich ist [1]). Quantitativ angestellte Versuche ergaben, dass die Umwandlung ohne Gewichtsverlust vor sich geht, so dass der erhaltenen Substanz, da sie durchaus einheitlich sich erwies, dieselbe empirische Zusammensetzung zukommen muss, wie dem Ausgangsproduct. In Uebereinstimmung hiermit ergab die Analyse folgende Resultate:

	Berechnet für $C_{25}H_{19}ON$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	85.96	86.17	—	pCt.
H	5.45	5.66	—	»
N	4.01	—	4.25	»

Die erhoffte Condensation zwischen der 2. Methylgruppe des Dimethylchinolins und der 2. Carbonylgruppe des Benzils war somit nicht eingetreten; vielmehr dürfte der gelbe Körper ein Polymeres der zuerst erhaltenen Base sein. Auch weitere, unter Zuhülfenahme von Condensationsmitteln wie Chlorzink und Phosphorsäureanhydrid durchgeführte Versuche führten nicht zum Ziel. Hiernach und mit Rücksicht auf die oben erwähnten resultatlosen Condensationsversuche mit Glyoxal etc. erscheint es fraglich, ob sich der Uebergang vom Py-$\alpha\beta$-Dimethylchinolin in die Gruppe des Acridins überhaupt wird verwirklichen lassen.

Die Eigenschaften des Py-α-β-Dimethylchinolins wurden bereits kurz beschrieben. Zu berichtigen ist der zu 255—260° angegebene Siedepunkt. Neue, mit gröfseren Substanzmengen angestellte Siedepunktsbestimmungen ergaben 261° (uncorr.) bei 729 mm Druck.

Die Base krystallisirt nach den Mittheilungen des Hrn. Prof. Haushofer im rhombischen System.

[1]) Dieselbe Verbindung entsteht direct, wenn man ein Gemenge von Dimethylchinolin und Benzil mehrere Stunden auf 150° erhitzt. Irrthümlicherweise war die Verbindung ursprünglich als ein Condensationsproduct von Benzil und der acridinartigen Base gedeutet worden.

Von den Salzen des Py-$\alpha\beta$-Dimethylchinolins wurden bereits das Platindoppelsalz und das Pikrat beschrieben. Ersteres beginnt sich bei 230° zu schwärzen und ist, ohne geschmolzen zu sein, bei 280° anscheinend völlig zersetzt; letzteres schmilzt bei 225°.

Zur weiteren Charakterisirung möge hier noch die Beschreibung einiger anderen Salze angefügt sein.

Das Chromat, $(C_{11}H_{11}N)_2 . Cr_2O_7H_2$,

wird in orangerothen Nädelchen erhalten, wenn man eine schwefelsaure Lösung der Base mit einer Lösung von Chromsäure oder Kaliumbichromat versetzt. Beim Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser erhält man es in centimeterlangen Spiessen von orangerother Farbe. Bei 150° beginnt sich das Chromat zu bräunen und ist bei 185° vollständig zersetzt.

Ber. für $(C_{11}H_{11}N)_2 . Cr_2O_7H_2$		Gefunden
Cr	19.67	19.81 pCt.

Das Chlorhydrat, $C_{11}H_{11}N . HCl + 2H_2O$,

kann aus seiner alkoholischen Lösung durch Ueberschichten derselben mit viel Aether in glasglänzenden, concentrisch gruppirten Nadeln erhalten werden, welche sich an der Luft beliebig lange halten.

Ueber concentrirter Schwefelsäure verliert das Salz 2 Moleküle Krystallwasser. In Wasser und Alkohol ist das Chlorhydrat sehr leicht löslich.

Ber. für $C_{11}H_{11}N.HCl + 2H_2O$		Gefunden
H_2O	15.68	15.57 pCt.
Cl	15.47	15.37 »

Das Sulfat, $C_{11}H_{11}N . SO_4H_2 + H_2O$,

wurde erhalten, indem die schwefelsaure Lösung der Base auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Bildet feine, weisse, concentrisch gruppirte Nadeln, die sich in Wasser äusserst leicht lösen, in Alkohol aber nur mässig löslich sind. Schmp. 235°. Das Krystallwasser wird, wiewohl langsam, schon über concentrirter Schwefelsäure abgegeben.

Ber. für $C_{11}H_{11}N.SO_4H_2 + H_2O$		Gefunden
H_2O	6.59	6.72 pCt.
S	11.72	11.47 »

Das Nitrat, $C_{11}H_{11}N . NO_3H$,

ist durch Verdunsten der salpetersauren Lösung der Base über concentrirter Schwefelsäure in derben, unregelmässig durch einander gewachsenen Prismen zu erhalten, welche sowohl in Wasser wie in Alkohol sehr leicht löslich sind.

Ber. für $C_{11}H_{11}N.NO_3H$		Gefunden
C	60.00	60.36 pCt.
H	5.45	5.60 »

Das Jodmethylat, $C_{11}H_{11}N.CH_3J + {}^1/_2H_2O$,

bildet sich beim Erwärmen der Base mit überschüssigem Jodmethyl auf 40—50°, wobei die ursprünglich gebildete Lösung rasch zu einer gelben Krystallmasse erstarrt. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol, in welchem das Product ebenso wie in Wasser mässig leicht löslich ist, erhält man es in hellgelben, sichelförmig gekrümmten Nadelbüscheln, die beim Stehen über concentrirter Schwefelsäure dunkelgelb werden und dabei ihr Krystallwasser verlieren. Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt das Jodmethylat bei 218° zu einer rubinrothen Flüssigkeit.

	Berechnet für $C_{11}H_{11}N.CH_3J + {}^1/_2H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.
H_2O	2.92	—	2.80 pCt.
J	41.23	41.11	41.14 »

---

56. Fr. Eckhardt: Ueber *m*-Chinaldinacrylsäure und *m*-Chinaldinaldehyd.

[Mittheilung aus dem Laboratorium der kgl. Hochschule zu München.]

(Eingegangen am 28. Januar.)

Die Chinolinderivate, welche den Acrylsäurerest als Seitenkette enthalten, verdienen ein gewisses Interesse, weil sie in geeigneter Weise oxydirt Aldehyde der Chinolinreihe liefern. Eine Chinolinacrylsäure mit dem Säurerest im Benzolkern erhält man leicht, wenn man eine amidirte Phenylacrylsäure einer Chinolinsynthese z. B. der von Döbner und v. Miller unterwirft.

Dargestellt sind bis jetzt folgende Acrylsäuren der Chinolinreihe:

1. α-Methyl-*p*-chinolinacrylsäure (aus *p*-Amidophenylacrylsäure)[1]).
2. α-Chinolinacrylsäure (aus Chinaldin mit Chloral durch Kochen mit Alkalien)[2]).

Dementsprechend wurden durch Oxydation mit Permanganat erhalten:

1. α-Methyl-*p*-chinolinaldehyd.
2. α-Chinolinaldehyd.

Ein weiterer Aldehyd ist von Einhorn als Product der Oxydation von rohem Fabrikchinaldin mit Chromylchlorid erhalten worden.

---

[1]) v. Miller u. Kinkelin, diese Berichte XVIII, 3244.

[2]) v. Miller u. Spady, diese Berichte XVIII, 3402; XIX, 130.

Die analytischen Zahlen weisen auf einen Trimethylchinolinaldehyd[1]).

Einen Chinolinaldehyd mit der Aldehydgruppe in der Seitenkette hat ferner Einhorn[2]) durch Oxydation seiner Py-1-chinolyl-α-oxypropionsäure unter Anwendung von wenig Permanganat erhalten. Dieser bei 103—104° schmelzende Aldehyd ist der Py-1-chinolylacetaldehyd.

Hr. Schmidt im Laboratorium des Hrn. Prof. v. Miller hat es versucht durch Condensation von *o*-Amidozimmtsäure mit Paraldehyd bei Gegenwart von Salzsäure zu einer *o*-Chinaldinacrylsäure zu gelangen. Der Versuch scheiterte bisher an der leichten Bildung des Carbostyrils.

Mir wurde die Einwirkung von Metaamidozimmtsäure auf Paraldehyd übergeben. Ich hatte dabei möglicher Weise zwei Körper zu erwarten — der meta- und ana-Chinaldinacrylsäure entsprechend — wenn auch die Synthesen von Döbner und v. Miller mit Metaamidobenzolderivaten bisher immer nur einerlei Product ergeben haben. Bei der Condensation von *m*-Amidozimmtsäure mit Paraldehyd bei Gegenwart von Salzsäure entstehen nun wirklich zwei isomere Chinaldinacrylsäuren, die eine allerdings in geringer Menge. Zur Hauptsache geht die Condensation hier wie nachgewiesen werden wird in demselben Sinne vor sich, wie die Condensation von *m*-Amidobenzoësäure mit Paraldehyd[3]).

Darstellung der *m*-Chinaldinacrylsäure.

Dieselbe wurde in analoger Weise wie die Chinaldincarbonsäure aus *m*-Amidozimmtsäure (60 g salzsaures Salz), Paraldehyd (45 g) und roher concentrirter Salzsäure (300 g) bei 150° dargestellt. Das mit Wasser versetzte, von etwas Harz befreite Reactionsproduct wird bis zur Bildung einer Krystallhaut eingedampft. In der Kälte scheidet sich ein krystallinisches, braun gefärbtes Product ab, das mit den aus den Mutterlaugen noch gewonnenen Krystallen 60 pCt. der Theorie an Rohproduct darstellt.

Um aus der rohen, salzsauren Chinaldinacrylsäure die freie Säure darzustellen, löst man 20 g in Wasser auf, giesst zu dieser Lösung eine solche von 12 g essigsaurem Natron, wobei sich zunächst eine harzige Masse ausscheidet, von der rasch abfiltrirt wird; aus dem Filtrat schlägt sich dann nach längerem Stehen ein gelblich bis roth gefärbter Körper nieder, der die freie Chinaldinacrylsäure darstellt.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 3144.
[2]) Diese Berichte XIX, 904.
[3]) Döbner u. v. Miller, diese Berichte XVII, 941.

Dieselbe wird wiederholt aus heissem Alkohol umkrystallisirt und mit Thierkohle entfärbt. Man erhält dann schliesslich kleine Prismen von weisser Farbe mit schwachem Stich ins Gelbliche. Dieselben schmelzen bei 246° unter Zersetzung.

Die *m*-Chinaldinacrylsäure reagirt sauer. Sie hat auch gleichzeitig basische Eigenschaften, sie löst sich in verdünnten Alkalien leicht; in verdünnten Säuren schwerer, leicht in der Wärme. Indifferenten Lösungsmitteln gegenüber verhält sie sich wie folgt: in Aether, Chloroform, Petroleumäther, Ligroïn ist sie sehr schwer löslich; in Alkohol, Benzol, Aceton etwas leichter. Am besten wird sie aus heissem Alkohol umkrystallisirt, man erhält dann unter günstigen Umständen kleine Krystalle, die nach den Messungen des Hrn. Prof. Haushofer dem monoklinen System angehören.

Erhitzt man die *m*-Chinaldinacrylsäure auf ihre Schmelztemperatur, so zersetzt sie sich zum grössten Theil; es sublimiren in geringer Menge feine Nadeln vom Schmelzpunkt 223°.

Die Analyse der Säure gab folgende Werthe:

	Ber. für $C_{13}H_{11}NO_2$	Gefunden I.	II.	III.	
C	73.24	72.58	73.11	—	pCt.
H	5.17	5.19	5.50	—	»
N	6.57	—	—	6.37	»

Isomere Metachinaldinacrylsäure.

Einmal hat sich aus der alkoholischen Mutterlauge der erst beim Eindampfen in Form eines Oeles ausgefallenen *m*-Chinaldinacrylsäure ein Körper vom Schmelzpunkt 200° in braunen, tafelförmigen Krystallen ausgeschieden, die das Aussehen einheitlicher Individuen hatten. Nach einer Mittheilung des Hrn. Prof. Haushofer gehören auch sie dem *monoklinen System* an und werden gebildet von einer Combination von oP, ∞P.

Beim Umkrystallisiren aus Alkohol scheint sich diese Säure in zwei verschiedene Körper zu zerlegen. Zunächst schieden sich weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 204° aus, aus der Mutterlauge fiel dann eine schwach gelblich gefärbte Substanz vom Schmelzpunkt 184°.

Beide Körper sind wohl ein und dieselbe Säure, welche einmal mit ½ Molekül Alkohol krystallisirt und dann bei 204° schmilzt, das andere Mal aber mit 1 Molekül Wasser ausfällt und dann bei 184° schmilzt. Der erste Körper gab bei 100° getrocknet:

	Gefunden I.	II.	Ber. für $C_{13}H_{11}NO_2$	
C	73.25	—	73.24	pCt.
H	5.22	—	5.17	»
N	—	6.84	6.57	»

Der Gewichtsverlust der lufttrocknen Substanz beim Erhitzen auf 100° war:

Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{11}NO_2 + \frac{1}{2}C_3H_6O$
9.70	9.74 pCt.

Die bei 184° schmelzende Substanz gab bei 100° getrocknet:

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{11}NO_2$
C	72.73	73.24 pCt.
H	5.54	5.17 »

Der Gewichtsverlust der lufttrockenen Substanz beim Erhitzen auf 100° war:

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{11}NO_2 + aq$
H_2O	8.21	7.79 pCt.

Die hier analysirte Säure ist demnach isomer mit der bei 246° schmelzenden Chinaldinacrylsäure. Der bei 184° schmelzende Körper könnte jedoch noch verunreinigt sein durch etwas unverändert gebliebene *m*-Amidozimmtsäure, deren Schmelzpunkt bei 181° liegt. Hierfür spricht sein Verhalten gegen salpetrige Säure, auch kann sein Schmelzpunkt durch weiteres Umkrystallisiren noch etwas erhöht werden.

Der bei 204° schmelzende Körper ist möglicher Weise auch noch nicht ganz frei von der isomeren Säure worüber die Analyse natürlich nicht entscheiden kann. Identisch mit der Chinaldinacrylsäure vom Schmelzpunkt 246° ist er aber jedenfalls nicht, da seine ammoniakalische Lösung nicht wie erstere mit Chlorcalcium, Chlorbaryum und Magnesiumsulfat Fällungen giebt.

Der mit Kupfernitrat erhaltene grüne Niederschlag ist löslich in Ammoniak. Das salzsaure Salz krystallisirt aus salzsäurehaltigem Wasser in sehr feinen, büschelförmig vereinigten Nadeln.

Salze der *m*-Chinaldinacrylsäure.

Das salzsaure Salz der in der Hauptmenge entstandenen Chinaldinacrylsäure bildet schöne Nadeln, die sehr leicht dissociiren, es krystallisirt mit 1 Molekül Wasser, welches erst bei 100° entweicht. Das wasserfreie Salz zieht an der Luft begierig Feuchtigkeit an.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{13}H_{11}NO_2, HCl) + H_2O$
HCl	13.71	13.65 pCt.
H_2O	6.88	6.73 »

Prof. Haushofer fand die Krystalle rhombisch.

Salpetersaures Salz: Lange, seidenglänzende Nadeln, in Wasser löslich, leicht dissociirbar. Die mit 1 Krystallwasser krystallisirende Säure ergab:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{13}H_{11}NO_2, HNO_3) + H_2O$
N	9.42	9.52 pCt.
H_2O	6.15	6.12 »

Chromsaures Salz: Orangeroth gefärbte Nädelchen.

Platinchloriddoppelsalz aus salzsaurer wässriger Lösung mit Platinchlorid erhalten: gelb gefärbte Nadeln. Die Analyse gab in Folge eingetretener Dissociation für Platin zu hohe Zahlen.

Aus der heissen, alkoholischen Lösung der *m*-Chinaldinacrylsäure fällt eine salzsäurehaltige Lösung von Platinchlorid in Alkohol nach dem Erkalten ein schön gelb gefärbtes Salz. Dasselbe wird aus Alkohol, dem starke Salzsäure und etwas Platinchlorid zugegeben, umkrystallisirt. Man erhält so das Doppelsalz in schönen, gelb gefärbten Blättchen, die zwei Moleküle Krystallwasser enthalten, von denen eines schon über Schwefelsäure weggeht, an der Luft aber wieder aufgenommen wird, während das andere erst bei 100° entweicht zugleich mit etwas Salzsäure.

Die Substanz gab lufttrocken:

	Berechnet für $(C_{13}H_{11}O_2N)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.	
Pt	22.32	22.18	—	pCt.
C	35.80	—	35.59	»
H	3.22	—	3.54	»

Das pikrinsaure Salz, aus alkoholischer Lösung erhalten, bildet haarfeine zu Büscheln vereinigte Nadeln. Es ist löslich in Alkohol, Aceton, heissem Wasser und Essigsäure, sehr schwer löslich in Aether. Das lufttrockene Salz schmilzt bei 150—152°.

Der Wassergehalt bei 110° bestimmt ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{13}NH_{11}O_2.C_6H_3N_3N_7 + H_2O$
H_2O	3.83	3.91 pCt.

Die Stickstoffbestimmung der getrockneten Substanz gab:

	Gefunden	Ber. für $C_{13}NH_{11}O_2 . C_6H_3N_3O_7$
N	12.72	12.67 pCt.

Silbersalz. Eine heisse Lösung von Chinaldinacrylsäure in wässrigem Alkohol wird mit einer wässrigen Lösung von salpetersaurem Silber versetzt. Es scheidet sich ein weisser Niederschlag aus und aus dem alkoholischen Waschwasser davon bei längerem Stehen ein zweites Silbersalz in deutlich erkennbaren zu federähnlichen Gebilden vereinigten Nadeln. Die Silbersalze schwärzen sich nicht am Lichte. Das zuerst ausgeschiedene Salz enthält 2 Moleküle Krystallwasser; es zeigt, frisch auf den Trockenteller gebracht, eine eigenthümliche klebrige Beschaffenheit, ist aber krystallinisch; unter dem Mikroskop sieht man deutlich kleine Spiesse.

Das getrocknete Salz I ergab für Silber:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{13}O_2H_{10}NAg$
Ag	33.78	33.73	33.75 pCt.

Der Wassergehalt ergab sich zu:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{13}O_2H_{10}NHAg+2H_2O$
H_2O	9.98	10.33	10.11 pCt.

Die Analyse des Salzes II, welches mit vier Wasser krystallisirt gab lufttrocken:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{13}H_{10}NO_2Ag+4H_2O$
Ag	29.02	29.05	29.07 pCt.

Beim Erhitzen des chinaldinacrylsauren Silbers entwickeln sich weisse, stechend riechende Nebel, die an einer kalten Glaswand niedergeschlagen werden können. Das weisse bis graue Sublimat schmilzt unter Zersetzung zwischen 126 und 136°; es löst sich in Säuren und Alkalien.

Kalksalz. Zur Darstellung dieses Salzes wurde die Chinaldinacrylsäure in Ammoniak gelöst und mit Chlorcalciumlösung versetzt. Es schied sich sofort ein Niederschlag aus, der sich unter dem Mikroskop als krystallinisch erwies. Derselbe ist leicht löslich in verdünnter Salzsäure und Essigsäure. In kochendem Wasser löst er sich nur schwer, aus letzterer Lösung krystallisirt er in feinen Nadeln, die erst beim Eindampfen in grösserer Menge ausfallen. Auf diese Weise dargestelltes Salz wurde zur Analyse verwendet.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.	Berechnet für $C_{13}NH_{10}O_2ca+1\frac{1}{2}H_2O$
C	—	59.53	60.29	60.23 pCt.
H	—	5.51	5.64	5.40 »
CaO	9.02	8.97	9.04	10.81 »

Leider war es in keiner Weise möglich eine richtige Calciumbestimmung zu erzielen. Gleichwohl dürften die Zahlen von Kohlenstoff und Wasserstoff über die Zusammensetzung keinen Zweifel belassen.

Zur weiteren Charakterisirung der *m*-Chinaldinacrylsäure diene Folgendes: Die *m*-Chinaldinacrylsäure löst sicht leicht in Ammoniak; beim Eindampfen zersetzt sich das in Lösung befindliche Ammoniaksalz und die freie Säure scheidet sich aus. Eine neutrale Lösung des Ammoniaksalzes wurde mit verschiedenen Metallsalzen versetzt:

$BaCl_2$ giebt keinen Niederschlag.

$MgSO_4$ giebt erst nach längerem Stehen einen Niederschlag, der aus kleinen, zu Warzen verwachsenen Nadeln besteht. Derselbe ist leicht löslich in heissem Wasser.

$Hg_2(NO_3)_2$: dicker, weisser Niederschlag, löslich in Essigsäure.

$HgCl_2$: weisser, flockiger Niederschlag, löslich in Essigsäure.

$CuSO_4$: apfelgrüner Niederschlag, löslich in Ammoniak.

$SnCl_2$: weisser Niederschlag, der sich zu einem gelben, harzigen Körper zusammenballt, löst sich im Ueberschuss des Fällungsmittels.

$Pb(C_2H_3O_2)_2$: dicker, weisser Niederschlag, löslich in Essigsäure.

$Cd(NO_3)_2$: dicker, weisser Niederschlag, löslich in Essigsäure.

Fe_2Cl_6: brauner Niederschlag, löslich im Ueberschuss des Fällungsmittels.

$Co(NO_3)_2$: hellrosa, krystallinischer Niederschlag, löslich in viel Wasser.

$Ni(NO_3)_2$: grünlicher, krystallinischer Niederschlag, löslich in viel Wasser.

Aus ihren wässrigen Lösungen krystallisiren die Nickel- und Kobaltsalze in Zwillingskrystallen aus. Die Formen sind isomorph.

Darstellung des *m*-Chinaldinaldehyds.

Die *m*-Chinaldinacrylsäure habe ich mit übermangansaurem Kali in bekannter Weise zu Aldehyd oxydirt. 10 g salzsaures Salz werden in kohlensaurem Natron gelöst, mit 500 g Wasser verdünnt und mit 250 g Benzol vom Siedepunkt 80—85° überschichtet. Nach dem Abkühlen auf 0° wird allmählich in kleinen Portionen eine 6 procentigen Lösung von 10 g Kaliumpermanganat unter beständigem Umschütteln zugegeben. Nach Beendigung der Oxydation lässt man 12 Stunden stehen. Die Benzollösung, die nach dem Filtriren durch ein Leinwandfilter vom Wasser getrennt wird, dampft man ab und erhält dann ein Oel, das in der Kälte erstarrt und aus Petroleumäther krystallisirt wird. Die Ausbeute beträgt 20 pCt. der Theorie. Ich versuchte auch die *m*-Chinaldinacrylsäure im Wasserdampfstrom zu oxydiren, um so den gebildeten Aldehyd der weiteren Einwirkung des Permanganats zu entziehen. Aber auch so ist die Ausbeute eine schlechte. Auch alle übrigen Abänderungen z. B. in der Temperatur, in der Regulirung des Zuflusses, in der Menge des Permanganats geben keine besseren Resultate.

Eigenthümlich bei der Oxydation ist das Auftreten eines bauchartigen, höchst unangenehmen Geruchs, der an Allylchlorid erinnert.

Bei der versuchten Oxydation der Säure mit verdünnter Salpetersäure bildete sich eine Nitrosäure, die wenig zur Untersuchung einlud und etwas salpetersaurer Chinaldinaldehyd.

Die Versuche, den Aldehyd darzustellen durch Destillation eines Gemisches der Kalksalze der Ameisensäure und *m*-Chinaldincarbon-

säure[1]), gaben ein schlechtes Resultat. Es ging beim Erhitzen der Kalksalze ein Oel über, das aus Chinaldin bestand und zum geringen Theil etwas Aldehyd, der durch eine Reihe von Reactionen als solcher erkannt wurde[2]).

Der *m*-Chinaldinaldehyd kann durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt werden. Er stellt dann einen schönen weissen Körper dar, der aus lauter mikroskopisch feinen, verfilzten Haaren besteht, und bei 73° schmilzt. Er schmeckt sehr scharf und reizt die Schleimhäute. In kochendem Wasser löst er sich und zeigt einen stechenden, unangenehmen Geruch. Er löst sich leicht in verdünnten Mineralsäuren, schwerer in Essigsäure. Aus seiner Lösung in Säuren fällt er auf Zusatz von Alkalien wieder unverändert aus. In Benzol, Aether, Aceton, Alkohol löst er sich leicht, schwerer in Petroleumäther, Ligroïn, heissem Wasser. Er enthält Krystallwasser, das er über Schwefelsäure verliert, wonach er den Schmelzpunkt bei 61° zeigt. Er ist mit Wasserdampf flüchtig, reducirt ammoniakalische Silberlösung, bildet eine krystallinische Sulfitverbindung und mit essigsaurem Phenylhydrazin eine schöne rothe Färbung.

Lufttrocken gab er folgende analytische Zahlen:

	Gefunden				Berechnet	
	I.	II.	III.	IV.	für $C_{11}H_9NO + H_2O$	für $C_{11}H_9NO + 1^1/_5H_2O$
C	68.39	—	68.79	—	69.84	68.53 pCt.
H	6.31	6.11	6.54	—	5.82	5.92 »
N	—	—	—	7.26	7.42	7.26 »

Es liegt demnach ein Körper vor, dessen Wassergehalt bei eineinhalb Molekülen liegt. Die Wasserbestimmung ergab:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{11}H_9NO + 1^1/_5 H_2O$
H_2O	11.49	11.28	11.21 pCt.

Die wasserfreie Substanz gab folgende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{11}H_9NO$
C	77.07	—	77.19 pCt.
H	5.73	—	5.26 »
N	—	8.21	8.18 »

Salzsaures Salz des *m*-Chinaldinaldehyds. Aus der Lösung des Aldehyds in verdünnter Salzsäure scheiden sich beim Ab-

---

[1]) Döbner und v. Miller, diese Berichte XVIII, 938.

[2]) Bei der Gelegenheit fand ich, dass man die Döbner-v. Miller'sche Chinaldincarbonsäure in 40 pCt. Ausbeute erhält, wenn man zu dem erhitzten Gemisch der Amidobenzoësäure und Salzsäure am Rückflusskühler tropfenweise Paraldehyd zufliessen lässt.

dampfen schwach gelb gefärbte Nadeln aus, die wasserfrei sind. Eine Chlorbestimmung ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_9NO.HCl$
HCl	17.62	17.59 pCt.

Das pikrinsaure Salz, erhalten aus alkoholischer Lösung, zeigt feine, verfilzte Nadeln, die sich schon bei 174° schwärzen und bei 182° unter Zersetzung schmelzen. Das Salz ist wasserfrei. Wie viele pikrinsaure Salze dissociirt es bei 100—110°. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

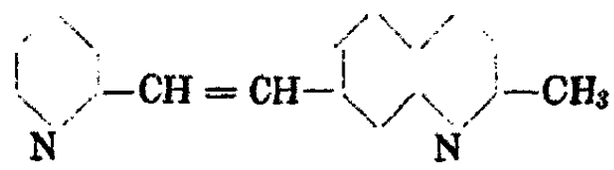
	Gefunden	Ber. für $C_{11}G_9NO.C_6H_3N_3O_7$
N	14.14	14.00 pCt.

Das Platinchloriddoppelsalz wird aus heisser, salzsaurer Lösung in orangegelb gefärbten Blättchen erhalten. Es ist in heissem Alkohol schwer löslich. In Salzsäure löst es sich in der Hitze leicht. Aus salzsäurehaltigem Alkohol wurde es ohne Krystallwasser in Formen des triklinen Systems mit dem Schmelzpunkt 211° erhalten.

Die Analyse ergab:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $(C_{11}H_9NO.HCl)_2PtCl_4$
Pt	26.13	25.95	25.88 pCt.

Darstellung eines Condensationsproductes zwischen Chinaldinaldehyd und Chinaldin.

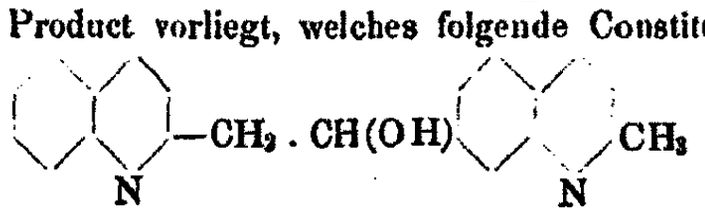


Chinaldinaldehyd wurde mit Chinaldin unter Zusatz von Chlorzink in gleichen Molekülen 2 Stunden lang auf 150° erhitzt. Das Reactionsproduct wurde durch Wasserdampf von etwas Chinaldin und Chinaldinaldehyd befreit. In der Retorte blieb ein röthliches Harz, das beim Erkalten fest wurde. Ueber Schwefelsäure getrocknet, schmolz es bei 69°. Es bildet amorphes Platinchloriddoppelsalz und amorphes Pikrat.

Eine Stickstoffbestimmung gab folgende Resultate:

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{16}N$	Berechnet für $C_{21}H_{18}N_2O$
N	9.19	9.46	8.91 pCt.

Nach diesen Zahlen lässt sich nicht entscheiden, ob dem Körper die oben angegebene Constitution zukommt, oder ob nicht vielmehr, wie das gerade bei dieser Condensation gewöhnlich geschieht, ein aldolartiges Product vorliegt, welches folgende Constitution hätte:



Phenylhydrazinverbindung des Aldehyds.

Durch Zusammenbringen von Aldehyd und Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung entsteht keine krystallinische Verbindung. Bringt man dagegen eine heisse, salzsaure Lösung des Chinaldinaldehyds mit einer heissen, salzsauren Lösung von Phenylhydrazin zusammen, so färbt sich die Flüssigkeit roth und beim Erkalten scheidet sich die salzsaure Phenylhydrazinverbindung in schön ziegelroth gefärbten, langen, äusserst dünnen, verfilzten Haaren aus.

Das schwefelsaure Salz dieser Verbindung wird erhalten, wenn man eine heisse, schwefelsaure Lösung des *m*-Chinaldinaldehyds in die berechnete Menge der heissen, schwefelsauren Phenylhydrazinlösung giebt. Die Flüssigkeit färbt sich roth, beim Erkalten scheiden sich kleine, ziegelrothe Nadeln aus, die abgesaugt und an der Luft getrocknet werden. Die analytischen Zahlen dieses Salzes deuten auf eine etwas complicirte Zusammensetzung. Ueber Schwefelsäure entweichen zunächst 9 Moleküle Wasser. Das wasserfreie Salz giebt Werthe, die auf ein gemischtes Salz von vier Molekülen Basis auf drei Moleküle Schwefelsäure hinweisen.

	Gefunden	Ber. für $4(C_{17}H_{15}N_3) + 3H_2SO_4 + 9H_2O$
H_2O	10.80	10.83 pCt.

	Gefunden I.	II.	III.	IV.	Berechnet für $4(C_{17}H_{15}N_3) + 3H_2SO_4$
N	12.42	12.38	—	—	12.55 pCt.
H_2SO_4	—	—	22.19	21.27	21.97 »

Oxydation des *m*-Chinaldinaldehyds.

Als besonders interessant musste sich die Oxydation des Aldehyds erweisen, weil sie auf die Frage, ob meta- oder ana-Chinaldinaldehyd vorliegt, Antwort geben konnte. Zunächst konnte durch die Oxydation der Aldehydgruppe eine Chinaldincarbonsäure erhalten werden, welche mit der von Döbner und v. Miller[1]) aus *m*-Amidobenzoësäure dargestellten identisch war. Dann hatte der Paraldehyd auf *m*-Amidozimmtsäure in demselben Sinne ringschliessend eingewirkt, wie auf *m*-Amidobenzoësäure, so dass also in beiden Fällen eine meta- resp. eine ana-Verbindung vorliegt. In der That erwies sich die durch Oxydation von Chinaldinaldehyd erhaltene Carbonsäure als identisch mit der *m*-Chinaldincarbonsäure von Döbner und v. Miller. Damit war aber die Stellung der Carboxylgruppe, ob meta oder ana, noch nicht nachgewiesen. Um diese festzustellen, war die Chinaldincarbonsäure einer weiteren Oxydation zu unterwerfen, wodurch auch die Methylgruppe in eine Carboxylgruppe verwandelt wurde. Die hierbei

[1]) Diese Berichte XVII, 941.

entstehende Dicarbonsäure (*α-m-* resp. *α-α-*) ist bisher noch nicht bekannt. Es war zu erwarten, dass durch Erhitzen dieser Säure auf ihre Schmelztemperatur ein Molekül Kohlensäure abgespalten wurde und dass ein Gemisch von zwei Monocarbonsäuren entstehe, da beide in ihrer Constitution bekannt, nämlich *α*-Chinolincarbonsäure, die Döbner und v. Miller[1]) aus Chinaldin erhalten, und *m-* resp. *α*-Chinolincarbonsäure, über deren Constitution Skraup[2]) Aufschluss gegeben hat. Die letztere war wohl in der Hauptmenge zu erwarten, da die Carboxyle um so leichter abgespalten werden, je näher sie am Stickstoff sitzen.

Die Oxydation des Aldehyds wurde zuerst mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure vorgenommen, es zeigte sich aber, dass schon die Einwirkung von Silberoxyd genügt, um die Aldehydgruppe in Carboxyl zu verwandeln. In beiden Fällen wurde die von Döbner und v. Miller dargestellte *m*-Chinaldincarbonsäure[3]) erhalten.

0.5 g in Wasser gelöster Aldehyd wurden mit frisch aus 2 g Silbernitrat bereitetem Silberoxyd auf dem Wasserbad gekocht. Es zeigte sich schon nach einer Minute ein Silberspiegel; es wurde mehrere Stunden lang erhitzt, hierauf die heisse Lösung schnell filtrirt und das Filtrat eingedampft, es hinterblieb ein kleiner Rückstand, nur wenig Silbersalz war in Lösung gegangen. Es wurde deshalb das Silberoxyd, bei dem die Hauptmenge des Silbersalzes zu suchen war, mit verdünnter Salzsäure gekocht und hierauf die Lösung vom entstandenen Chlorsilber abfiltrirt. Das Filtrat, mit Ammoniak versetzt wurde zur Trockne verdampft, mit kaltem Wasser Chlorammonium weggenommen und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Ich erhielt so mikroskopisch feine Nadeln vom Schmelzpunkt 285°.

Oxydation der *m*-Chinaldincarbonsäure. Döbner und v. Miller haben durch Oxydation von Chinaldin mit Chromsäure *α*-Chinolincarbonsäure erhalten[4]). Unter Anwendung desselben Verfahrens hoffte ich *m*-Chinaldincarbonsäure zu *α-m*-Chinolindicarbonsäure oxydiren zu können. Es zeigte sich indess, dass das Methyl des Chinaldins nicht mehr empfindlich gegen Chromsäure ist, wenn sich im Benzolkern bereits ein Carboxyl befindet. 10 g Carbonsäure wurden mit der doppelten Menge des sich berechnenden chromsauren Kalis in schwefelsaurer Lösung 5 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Es trat zwar Reduction der Chromsäure ein, aber aus dem Reactionsproduct liess sich nur unveränderte Chinaldincarbonsäure ausziehen.

---

[1]) Diese Berichte XVI, 2472.
[2]) Monatshefte für Chemie 7, 139—157.
[3]) Diese Berichte XVII, 941.
[4]) Diese Berichte XVI, 2472.

Die Vermuthung, dass die Oxydation bei einem Theil der Säure zu weit gegangen, während der andere unverändert blieb, veranlasste mich in grösserer Verdünnung zu arbeiten. Ich wandte das zweite Mal nur die berechnete Menge chromsaures Kali an und erhitzte $4^1/_2$ Tage auf dem Wasserbade. Aber auch so wurde nur unveränderte *m*-Chinaldincarbonsäure zurückerhalten und zwar diesmal in erheblich grösserer Menge. Nach welcher Richtung die Oxydation verlief, konnte ich bisher noch nicht feststellen; jedenfalls ist die Dicarbonsäure nicht entstanden und so die Lösung der Frage auf diesem Wege unmöglich geworden. Ich wollte nun die Dicarbonsäure in der Weise erhalten, dass ich zunächst Chinolindiacrylsäure darzustellen versuchte, aus dieser dann Dialdehyd und daraus durch feuchtes Silberoxyd die Dicarbonsäure. Die Darstellung der Diacrylsäure musste gelingen, wenn man zuerst durch Einwirkung von Chloral die Trichloräthylenchinaldinacrylsäure gewann und diese mit kohlensaurem Kali behandelte[1]).

In der That entstand auch das vermuthete Trichlorproduct und zwar ohne Austritt von Wasser, also in der Form der in diesem Fall meistens auftretenden Hydroxylverbindung, daneben bildete sich auch, obwohl jede Salzsäure abwesend war, offenbar auf Kosten des Chlorals das salzsaure Salz. Ausserdem entstand noch ein Körper, der seiner Analyse nach sich derart gebildet zu haben scheint, dass ein Molekül Chloral sich mit zwei Molekülen Chinaldinacrylsäure unter Anlagerung von zwei Molekülen Salzsäure ebenfalls ohne Wasseraustritt zusammenfügte und auch hierbei trat nebenbei die Salzsäureverbindung auf.

Einwirkung von Chloral auf Chinaldinacrylsäure. Dabei muss ein Ueberschuss von Chloral angewendet werden, der als Lösungsmittel dient, da Benzol der Schwerlöslichkeit der Acrylsäure wegen nicht angewendet werden kann und ohne Lösungsmittel durch die hierdurch bedingte gesteigerte Temperatur Verkohlung eintritt. 10 g Chinaldinacrylsäure werden mit 35 g reinem Chloral auf dem Wasserbad erwärmt. Aus der Lösung scheidet sich allmälig eine pulverige hellere Masse aus und nach zwei Stunden wird der ganze Kolbeninhalt beim Erkalten fest. Kalter Alkohol nimmt die braunen Schmieren auf und zurück bleibt ein schwach bräunlich gefärbter, krystallinischer Körper, der das salzsaure Salz des gesuchten Trichlorproductes darstellt. Destillirt man von der braunen Mutterlauge den Alkohol ab, so hinterbleibt ein schwarzer, schmieriger Körper, den man wiederholt mit verdünnter Salzsäure behandelt, wobei man eine hellbraun gefärbte Lösung erhält, aus der kohlensaures Natron zunächst einen etwas braunen, dann aber einen helleren Körper ausscheidet, der das gesuchte Trichlorproduct ist. Es wird aus heissem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt und dann in farblosen prismatischen

[1]) Vergl. v. Miller u. Spady, diese Berichte XVIII, 3402 u. XIX, 130.

Krystallen vom Schmelzpunkt 201° erhalten. Die Chlorbestimmung gab, dass der Körper sich durch Condensation von *m*-Chinaldinacrylsäure mit Chloral ohne Austritt von Wasser nach folgender Gleichung gebildet hat:

$$C_{12}NH_8O_2 . CH_3 + OCH . CCl_3 = C_{12}NH_8O_2CH_2 . CHOH . CCl_3$$

Das Wasser ist als Constitutionswasser aufzufassen, es entweicht nicht bei 100°.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{12}NH_8O_2CH_2 . CHOH . CCl_3$
C	—	50.54	50.00 pCt.
H	—	3.55	3.33 »
Cl	29.12	—	29.44 »

Das salzsaure Salz dieses Productes, wie es bei der Reaction sich ausschied, wurde wiederholt aus heissem Alkohol umkrystallisirt und mit Thierkohle entfärbt. Es wurde in feinen Prismen vom Schmelzpunkt über 300° erhalten. Es löst sich, wie auch die Base in concentrirter Salpetersäure mit violetter Fluorescenz, die bald verschwindet, Silbernitrat fällt aus der Lösung Chlorsilber. Löst man das salzsaure Salz in der Kälte in kohlensaurem Natron und fällt dann wieder vorsichtig mit Säure, so erhält man das bei 201° schmelzende freie Chloralproduct. Umgekehrt lässt sich letzteres durch Behandeln mit concentrirter Salzsäure in ersteres überführen.

Die Analyse des krystallwasserfreien Salzes ergab:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.	Berechnet für $C_{12}NH_8O_2CH_2 . CHOH . CCl_3 + HCl$
Cl_4	35.14	35.31	—	35.68 pCt.
HCl	—	—	8.65	9.17 »

Auch ein Sibersalz dieses Chinaldinacrylsäurederivates wurde erhalten als behufs der Chlorwasserstoffbestimmung das chlorwasserstoffsaure Salz mit salpetersaurem Silber zersetzt wurde. Nach dem Abfiltriren vom ausgeschiedenen Chlorsilber gab das salpetersäure- und silbernitrathaltige Filtrat beim annähernden Abstumpfen durch Ammoniak ein feines, in weissen Nadeln krystallisirendes Silbersalz das wasserfrei war. Die Silberbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet für $AgO_3C . CH = CH . C_9NH_5 . CH_2 . CHOH . CCl_3$
Ag	22.72	22.69 pCt.

Wie oben erwähnt, entsteht neben dem gesuchten Reactionsproduct noch eine andere Base und deren Salz, welche als eine Vereinigung von einem Molekül Chloral mit 2 Mol. Chinaldinacrylsäure und 2 Mol. Salzsäure anzusehen ist. Wenn man das auf voriger Seite erwähnte schmierige Chloralcondensationsproduct statt mit verdünnter, mit concentrirter Salzsäure erhitzt, so hinterbleibt beim Behandeln mit Alkohol

neben dem salzsauren Salz obiger Säure noch das Salz eines Körpers, das sich in der Kälte nicht in kohlensauren Alkalien, sondern nur in Aetzalkalien beim Erwärmen löst. Diese Verbindung schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 217°. Mit salpetersaurem Silber entsteht schon in der Kälte Chlorsilber. Sie ist das salzsaure Salz einer Base, die auf Zusatz von kohlensaurem Kali beim Kochen sich ausscheidet und nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, wobei es sich in Nadeln ausscheidet, den Schmp. 128° zeigt. Mit Salzsäure giebt die Base wieder das bei 217° schmelzende Salz. Die Lösung in Salpetersäure zeigt blaue Fluorescenz, die beim Kochen wieder verschwindet. Die Verbindung giebt analytische Zahlen, welche zu ihrer oben angegebenen Deutung führten.

	Gefunden				Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	für $C_{28}N_2H_{25}O_5Cl_5$
C	—	—	52.27	—	52.17 pCt.
H	—	—	4.52	—	3.87 »
Cl	27.24	27.13	—	—	27.63 »
N	—	—	—	3.87	4.34 »

Darstellung der α-m-Chinolindiacrylsäure
$COOH.(CH)_2C_9H_5N(CH)_2COOH$.

v. Miller und Spady[1]) haben durch Verseifung ihres Einwirkungsproductes von Chloral auf Chinaldin mit kohlensaurem Kali α-Chinolinacrylsäure erhalten. Ich habe zum Zweck der Verseifung meines Trichlorproducts dasselbe und zwar 9 g der salzsauren Verbindung in eine Auflösung von 10 g Kaliumcarbonat in 110 g Wasser gebracht und auf dem Wasserbade 3 Stunden lang erhitzt. Die braun gefärbte Lösung liess auf Zusatz von Salzsäure zunächst einen braunen Körper fallen, von dem filtrirt wurde. Das Filtrat fractionsweise mit Soda versetzt gab allmälig hellere Producte, die aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, so in allerdings schlechter Ausbeute und auch noch etwas gefärbt erhalten wurden. Offenbar liegt die gesuchte Säure vor. Sie ist unlöslich in Wasser, in heissem Alkohol löst sie sich nur schwierig.

Sie ist löslich in Säuren und Alkalien. Der Schmelzpunkt liegt über 300°. Ich hatte zu wenig Substanz, um sie analysenrein zu bekommen und die gefundenen Zahlen können keinen andern Anspruch machen, als dass sie auf die gesuchte Substanz annähernd hinweisen.

	Gefunden	Berechnet für $COOH.(CH)_2.C_9H_5NCH_2CHOH.COOH$
C	65.05	62.71 pCt.
H	4.95	4.53 »

[1]) Diese Berichte XVIII, 3402.

	Berechnet für $COOH.(CH)_2.C_9H_5N.(CH)_2COOH$
C	66.91 pCt.
H	4.08 »

Der Kohlenstoffgehalt spricht für die zweite Formel. Die Umwandlung dieser Säure in den Dialdehyd setzt ihre Darstellung in grösserer Menge voraus.

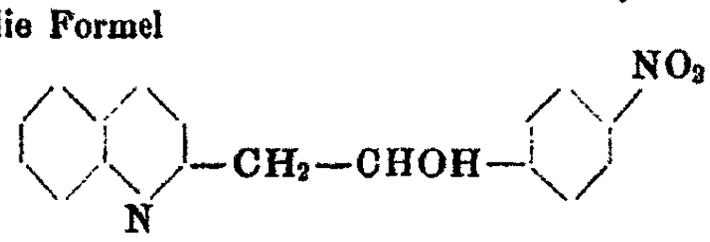
---

57. W. Bulach: Condensation von Paranitrobenzaldehyd mit Chinaldin.

[Mittheilung aus dem Laboratorium der kgl. Hochschule zu München.]

(Eingegangen am 28. Januar.)

Vor einiger Zeit[1]) habe ich eine Basis beschrieben, die durch Einwirkung von Chinaldin auf Paranitrobenzaldehyd entstanden war und welcher die Formel



also die eines aldolartigen Productes zukommt, die indess durch wasserentziehende Mittel, wie Essigsäureanhydrid, leicht in die ungesättigte Verbindung, in das Paranitrobenzylidenchinaldin, überging. Ich habe inzwischen diese Base näher charakterisirt und vor allem die doppelte Bindung durch ein Bromadditionsproduct nachzuweisen gesucht. Dasselbe fällt sofort in gelben Flocken aus, wenn man in die trockene ätherische Lösung die berechnete Menge Brom bringt. Aus heissem Alkohol umkrystallisirt, scheidet es sich in seideglänzenden, goldgelben, filzartig zusammengeballten Nadeln aus, die von 230° an sich braun färben und erst bei 276° geschmolzen sind.

	Ber. für $C_{17}H_{12}N_2O_2Br_2$	Gefunden
Br	36.62	36.45 pCt.

Amidobenzylidenchinin.

Die entsprechende Amidoverbindung wird durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhalten. Es entstand ein ziegelrothes, unlösliches Zinndoppelsalz, das in noch nassem Zustande in kochende Natronlauge

---

[1]) Diese Berichte XX, 2047.

eingetragen wurde. Die Amidobase scheidet sich in gelben Flocken aus. Nach dem Filtriren und Trocknen wurde in heissem Alkohol gelöst, von noch vorhandenem Zinnsalz filtrirt und die Lösung so lange mit heissem Wasser versetzt, bis eine bleibende milchige Trübung entstand. Hieraus scheiden sich beim Erkalten goldgelbe, lange Nadeln aus, die sich an der Luft röthen. Die Krystalle erscheinen unter dem Mikroskop als tafelförmige Prismen vom Schmelzpunkt 171—173°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

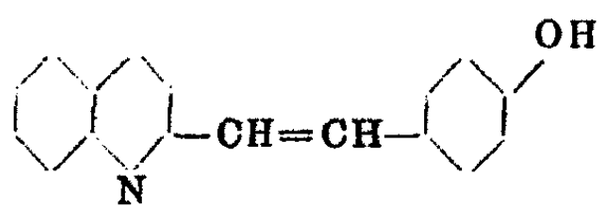
	Ber. für $C_{17}H_{14}N_2$	Gefunden
C	82.92	82.68 pCt.
H	5.70	5.96 »

Ganz die gleiche Basis erhielt ich, als ich die aldolartige Nitroverbindung in gleicher Weise reducirte. Offenbar wirkt hier Zinn und Salzsäure nicht nur reducirend, sondern auch wasserentziehend. Concentrirte Salzsäure allein ohne Zinn vermag dagegen nicht wasserentziehend zu wirken. Es schien also die Amidogruppe nothwendig zu sein, um die Wasserabspaltung durch Salzsäure zu ermöglichen.

	Ber. für $C_{17}H_{14}N_2$	Gefunden
C	82.92	82.85 pCt.
H	5.70	5.92 »

Ich machte deshalb den Versuch, die Reduction der Nitrogruppe in alkalischer Lösung mit alkoholischem Schwefelammonium im Rohr zu bewerkstelligen. Es traten hierbei allerdings gelbe Krystalle auf, die aber in keiner Weise von den beigemengten schmierigen Producten völlig getrennt werden konnten.

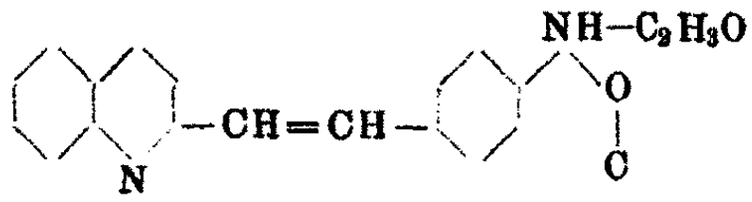
Paraoxybenzylidenchinaldin,



Diese Verbindung liess sich aus der Amidobase durch Diazotiren und Kochen mit Wasser darstellen. Das Zwischenproduct, die Diazoverbindung, giebt mit β-Naphtoldisulfosäure einen Farbstoff, der Seide schön kupferroth färbt. Das erhaltene Paraoxybenzylidenchinaldin konnte auf diese Art nicht schön krystallisirt erhalten werden, auch durch längeres Kochen mit Alkohol und Thierkohle wurden die braunen Krystalle nicht entfärbt. Sie schmelzen unter Zersetzung bei 255°. Zum Vergleich wurde dieselbe Verbindung aus Paraoxybenzaldehyd und Chinaldin dargestellt. Es resultirte eine dickflüssige Masse, die krystallinisch erstarrte. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurde der in Säuren und Alkalien leicht lösliche Körper in gelben Blättchen erhalten, die bei 254—255° schmelzen.

Ber. für $C_{18}H_{13}NO$		Gefunden
C	82.59	82.43 pCt.
H	5.26	5.30 »

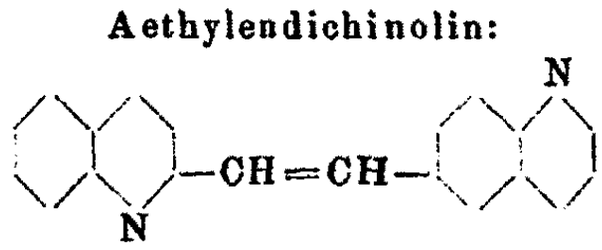
Acetylverbindung der Amidobase:



wird erhalten durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler. Die nach dem Erkalten erstarrte gelbbraune Masse wurde in Wasser gelöst, von gebildeter Schmiere filtrirt und in der Kälte mit Natriumcarbonat übersättigt. Der sich bildende gelbe Niederschlag wurde in heissem Alkohol gelöst. Beim Erkalten schieden sich grosse, tafelförmige, monokline Krystalle aus, die leicht löslich in Alkohol und Ligroïn waren und bei 194° geschmolzen sind.

Ber. für $C_{18}H_{16}N_2O$		Gefunden
C	70.17	— pCt.
H	5.55	— »
N	9.73	10.01 »

Aethylendichinolin:



W. v. Miller und Kinkelin[1]) wandten auf das aus Metanitrozimmtaldehyd, Anilin und Salzsäure und nachfolgende Reduction erhaltene Metaamidophenylchinolin die Skraup'sche Synthese an und kamen zu Dichinolylinen, bei deren Bindung sich ein Pyridinkern und ein Benzolring betheiligte. Bei mir war durch dieselbe Reaction ein Product zu erwarten, das auch zwei Chinolinkerne enthielt, die aber nicht unmittelbar, sondern durch eine $(CH)_2$-Gruppe mit einander verbunden waren.

20 g Paramidobenzylidenchinaldin wurden mit 70 g Glycerin, 30 g concentrirter Schwefelsäure und 14 g Orthonitrophenol auf dem Sandbade am Rückflusskühler erhitzt. Sobald die ersten Gasblasen aufsteigen, muss die Flamme entfernt werden, weil eine sehr stürmische Reaction eintritt. Dann kann man noch 1—2 Stunden erhitzen. Die dickflüssig gewordene braune Masse wurde mit Wasser verdünnt, mit Natronlauge übersättigt und gekocht, bis das Harz in geschmolzenem

[1]) Diese Berichte XVIII, 1900.

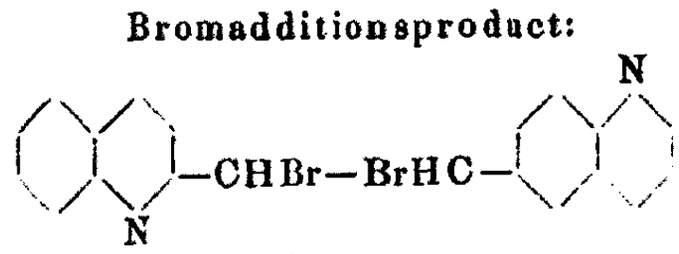
Zustande auf dem Wasser schwimmt, welches alsdann nach dem Filtriren getrocknet wird und sich leicht zerreiben lässt. Besser ist eine fractionirte Fällung des Harzes, wodurch schliesslich eine ganz farblose Flüssigkeit erhalten wird. Das nach der anfänglichen Darstellung erhaltene Harz wird nun mehrmals mit Benzol ausgekocht, zur Lösung Thierkohle zugesetzt und längere Zeit am Rückflusskühler gekocht. Die nach dem Filtriren beinahe farblose Flüssigkeit schied beim Erkalten weisse, zu Warzen gruppirte Nädelchen aus vom Schmelzpunkt 146—147°.

	Berechnet für $C_{20}H_{14}N_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	85.10	85.04	—	pCt.
H	4.96	5.07	—	»
N	9.94	—	10.12	»

Die analytischen Werthe stehen demnach mit dem erwarteten Aethylendichinolin ganz gut im Einklang. Die Verbindung ist ziemlich schwer löslich in Alkohol, Benzol und Ligroïn, leicht in Eisessig. Mit Säuren scheint sie zwei Arten von Salzen zu geben, die sich durch ihre Farbe von einander unterscheiden.

Das Platinsalz und das Pikrat sind gallertartige Niederschläge und nahezu unlöslich in Wasser und Alkohol. Das jodwasserstoffsaure Salz krystallisirt in schönen ziegelrothen Prismen, das schwefelsaure in Nadeln.

Bromadditionsproduct:



Die doppelte Bindung wurde auch hier durch ein Bromadditionsproduct nachgewiesen. Es entsteht, wenn man zur Eisessiglösung des Dichinolinäthylens die berechnete Menge Brom bringt. Es fällt als gelber, flockiger Niederschlag aus, der nach dem Verdünnen mit Wasser filtrirt und auf Thontellern getrocknet wurde. So stellt es ein goldgelbes Pulver dar, das in heissem Alkohol sich leicht löst und beim Erkalten in warzenförmig gruppirten Nädelchen auskrystallisirt. Auf 280° erhitzt fängt es an sich zu bräunen und ist bei 300° noch nicht geschmolzen.

	Ber. für $C_{20}H_{14}N_2Br_2$	Gefunden
Br	36.13	36.05 pCt.

Heymann und Königs[1]) haben gezeigt, dass sich Benzylidenchinaldin durch Kochen der ungesättigten Verbindung mit Jodwasser-

[1]) Diese Berichte XXI, 1424.

stoffsäure und amorphem Phosphor in Eisessiglösung leicht in die entsprechende Benzylverbindung überführen lässt. Ich versuchte dies in gleicher Weise mit dem Dichinolinäthylen, aber eine Reduction trat nicht ein, trotzdem das Erhitzen 50 Stunden lang fortgesetzt wurde. Der daraus resultirende Körper zeigte mit dem ursprünglichen den gleichen Schmelzpunkt 147°.

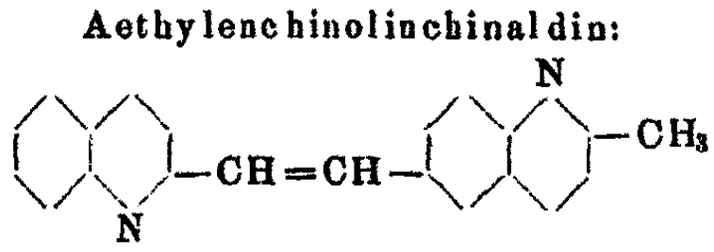
Alsdann modificirte ich das Verfahren dahin, dass ich 2 g Dichinolinäthylen mit concentrirter Jodwassersäure und amorphem Phosphor im Rohr eingeschlossen ca. 6 Stunden auf 150° erhitzte. Nachdem das Rohr, in welchem gar kein Druck vorhanden war, noch weitere 6 Stunden auf dieselbe Temperatur erhitzt worden war, konnten aus den gebildeten gelben Krystallen durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser weisse, glänzende, unter Wasser schmelzende Prismen erhalten werden, die bei 106.5° geschmolzen sind.

Eine Analyse ergab folgende Zahlen:

	Ber. für $C_{20}H_{16}N_2$	Gefunden
C	84.51	84.56 pCt.
H	5.63	5.85 »
N	9.86	— »

Die Reduction dieses Dichinolinäthylens hat demnach stattgefunden. Dies zeigt ausser den analytischen Werthen auch der um 40° niedriger liegende Schmelzpunkt, denn er stimmt mit den von Heymann und Königs[1]) gemachten Erfahrungen überein, wonach die Benzylverbindungen bedeutend niedriger schmelzen als die entsprechenden ungesättigten Verbindungen.

Aethylenchinolinchinaldin:



Wie die Skraup'sche Synthese, so gelingt auch die Döbner-v. Miller'sche.

Zur Darstellung dieses Körpers wurden 20 g Paraamidobenzylidenchinaldin mit 70 g concentrirter Salzsäure auf ca. 150° erhitzt und allmählich durch einen Tropftrichter mehr als die berechnete Menge Paraldehyd zufliessen gelassen. Es trat bald eine stürmische Reaction ein, die Masse löste sich vollständig und färbte sich dunkelbraun. Nach 5stündigem Erhitzen wurde die syrupdicke Masse mit Wasser

[1]) Diese Berichte XXI, 2172.

verdünnt, wodurch eine schön violette Färbung entstand, wie bei der Darstellung von Chinaldin, und eine ganz bedeutende Harzmenge sich ausschied. Nach dem Filtriren wurde mit Natronlauge übersättigt und das sich ausscheidende Harz auf Thonteller getrocknet, zerrieben und mehrmals mit Alkohol ausgekocht. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol konnte dieser Körper nicht rein erhalten werden; er wurde deshalb ins Pikrat verwandelt, dieses dann wieder zersetzt und die zurückgewonnene Basis durch salpetrige Säure von etwa noch unveränderter Amidoverbindung befreit. Auch so konnte er durch Alkohol selbst unter Zusatz von Thierkohle nicht ganz farblos erhalten werden. Erst durch Ligroïn (Siedepunkt 100—130°) wurde eine rothe Schmiere beseitigt, die sich an dem Glas festsetzte. Nach wiederholtem Umkrystallisiren zeigten die glänzenden blättrigen Krystalle zwar immer noch eine röthliche Färbung, schmolzen aber scharf bei 157.5°. Dieser Körper löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, weniger leicht in Benzol und Ligroïn.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{21}H_{16}N_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	85.13	85.41	—	pCt.
H	5.41	5.85	—	»
N	9.46	—	9.55	»

Die Zahlen stehen mit der Formel $C_9H_6NCH:CHC_9H_5NCH_3$ in gutem Einklang.

Die Salze sind meist schwerlösliche, gallertartige Niederschläge, welche unter dem Mikroskop nicht krystallinisch erscheinen.

Es war nun noch von Interesse, zu untersuchen, ob dieser Körper noch im Stande wäre, mit Aldehyden sich weiter zu condensiren, aber es zeigte sich, dass bei so hoch molecularen Verbindungen die Methylgruppe des Chinaldins die Fähigkeit, mit Aldehyden in Reaction zu treten, verloren habe.

58. G. Luff: Ueber Nitrooxyzimmtsäuren.

[Mittheilung aus dem Laboratorium der kgl. Hochschule zu München.]

(Eingegangen am 28. Januar.)

W. v. Miller[1]) hat durch Nitrirung von Salicylaldehyd zwei Nitrooxybenzaldehyde hergestellt, welche auf Chinolinderivate verarbeitet und durch die entsprechenden Nitrooxybenzoësäuren auf ihre Constitution geprüft wurden. Um noch weitere Isomere dieser Aldehyde zu erhalten, sollten verschiedene Nitrooxyzimmtsäuren durch übermangansaures Kalium in die entsprechenden Nitrooxybenzaldehyde übergeführt werden. Die Darstellung dieser Nitrooxyzimmtsäuren wurde mir übertragen.

Wenn man Benzaldehyd nitrirt, den entstandenen Nitrobenzaldehyd nach der Perkin'schen Reaction mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat zusammenschmilzt, die entstandene Nitrozimmtsäure in die Amidosäure überführt, diese nochmals nitrirt, diazotirt und mit Wasser kocht, so gelangt man zu verschiedenen Nitrooxyzimmtsäuren, welche alle die Hydroxylgruppe in der *m*-Stellung zur Carboxylgruppe enthalten, und deren vier nach der Theorie möglich sind.

Es ist mir durch entsprechenden Wechsel in der Reihenfolge obiger Operationen gelungen, sämmtliche vier Isomere darzustellen, und ihre Trennungen und Eigenschaften sollen im Folgenden kurz auseinandergesetzt werden.

Der Metanitrobenzaldehyd sowie die Metanitrozimmtsäure wurden in bekannter Weise dargestellt; daraus erhielt ich die Metaamidozimmtsäure durch Reduction. Als Reductionsmittel benutzte ich nicht Ferrosulfat[2]), sondern Zinn und Salzsäure, da die Doppelbindung der Seitenkette hierbei nicht gesprengt wird[3]); man erhält aus 100 g *m*-Nitrosäure 70—80 g *m*-Amidosäure.

Um nun von der *m*-Amidozimmtsäure zu Nitro-*m*-oxyzimmtsäuren zu gelangen, habe ich

1) die Nitrogruppe eingeführt,

2) die Amidogruppe durch die Hydroxylgruppe ersetzt;

man muss also die *m*-Amidosäure nitriren, diazotiren und durch Kochen der wässerigen Lösung hydroxyliren. Je nachdem man die Nitrirung und dann die Hydroxylirung vornimmt oder die letztere der ersteren vorhergehen lässt, erhält man je drei verschiedene Nitrooxyzimmt-

---

[1]) Diese Berichte XX, 1931.

[2]) L. Claisen und C. W. Thompson, diese Berichte XII, 1946.

[3]) Tiemann und Oppermann, diese Berichte XIII, 2064.

säuren, von denen zwei identisch, die anderen aber isomer sind, mithin alle vier von der Theorie vorausgesehenen isomeren Nitro-*m*-oxyzimmtsäuren.

I. Nitrirung der *m*-Amidozimmtsäure und darauffolgende Diazotirung bezw. Hydroxylirung.

Producte sind:

1) *o*-Nitro-*m*-oxyzimmtsäure, $COOH:OH:NO_2 = 1:3:6$,
2) *m*-Nitro-*m*-oxyzimmtsäure, $COOH:OH:NO_2 = 1:3:5$,
3) *o*-Nitrocumarsäure, $COOH:OH:NO_2 = 1:3:2$.

Die Nitrirung der *m*-Amidozimmtsäure wurde anfangs nach Erlenmeyer und Lipp in concentrirter schwefelsaurer Lösung vorgenommen; je 30 g wurden in der 5fachen Menge engl. Schwefelsäure gelöst, und langsam, unter Wasserkühlung, die berechnete Menge Kaliumnitrat eingetragen (statt freier Amidosäure kann man auch ihr Sulfat anwenden); es bildet sich ein starker Schaum, der bei längerem Stehen verschwindet. Die Lösung wird dann in Wasser gegossen und mit überschüssigem Natriumnitrit versetzt, worauf nach längerem Stehen die Diazoverbindung in gelben Blättchen krystallisirt. Diese (event. filtrirte) diazotirte Lösung wird nun gekocht und nach Beendigung der Stickstoff-Entwicklung heiss filtrirt.

1. Orto-nitro-*m*-oxyzimmtsäure (Schmp. 216°), $COOH:OH:NO_2 = 1:3:6$.

Wenn man bei grosser Verdünnung mit relativ wenig Material arbeitet, so ist im Rückstande nur Harz, und das Filtrat scheidet noch in der Hitze einen flockigen gelben Körper ab, dessen Schmelzpunkt durch Auskochen mit Wasser fortwährend steigt, bis er bei 216° constant bleibt.

Die Analyse des aus Eisessig umkrystallisirten Productes lieferte Zahlen, welche auf Nitrooxyzimmtsäure stimmten:

	Ber. für $C_9H_7NO_5$	Gefunden
C	51.68	51.82 pCt.
H	3.35	4.17 »
N	6.70	6.81 »

Diese bei 216° schmelzende Säure löst sich äusserst schwer in heissem Wasser, Aether und Essigsäure, sehr leicht in Alkohol. Sie enthält, wie alle isomeren Nitro-*m*-oxyzimmtsäuren, kein Krystallwasser; aus heissem Alkohol und heisser Essigsäure bildet sie ein hellgelbes, scheinbar amorphes Pulver, das sich unterm Mikroskop in warzenförmig gruppirte Nadeln auflöst; sie enthält die Nitrogruppe in der *o*-Stellung zur Seitenkette, wie die Oxydation zur entsprechenden Nitrooxybenzoësäure ergeben hat.

Arbeitet man jedoch mit grösseren Mengen, so bleibt nach dem Kochen der diazotirten Lösung neben Harz auch die eben beschriebene Säure mit etwas beigemengter *m*-Nitrosäure (insbesondere dann, wenn die Nitrirung bei höherer Temperatur verlaufen ist), welch' letztere man durch Kochen mit Wasser in Lösung bringen und trennen kann. Der Rückstand wird in alkoholischer Lösung mit Thierkohle entfärbt und liefert die reine Säure vom Schmelzpunkt 216°.

2. Orthonitrocumarsäure (Schmp. 218°), $COOH:NO_2:OH = 1:2:3$.

Die Filtrate und Aetherauszüge von der eben beschriebenen Säure wurden gesammelt, mit fein geschlämmtem Zinkhydroxydcarbonat gekocht und heiss filtrirt.

Das Filtrat schied beim Erkalten ein in sehr feinen, blassgelben Nadeln krystallisirendes Zinksalz aus, sehr leicht löslich in Alkohol, das durch Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether eine bei 218° schmelzende, rein weisse Säure gab. Analyse und Stickstoffbestimmung der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab für Nitrooxyzimmtsäure stimmende Zahlen.

	Ber. für $C_9H_7NO_5$	Gefunden
C	51.68	51.79 pCt.
H	3.35	3.98 »
N	6.70	6.75 »

Die Säure löst sich leicht in heissem Wasser, Aether und verdünntem Alkohol, schwer in kaltem Wasser und Benzol. In Chloroform und Petroläther ist sie ganz unlöslich.

Aus heissem Wasser bildet sie anfangs kleine Nadeln, um welche sich weisse verfilzte Nädelchen von butterartiger Consistenz gruppiren; aus wässerigem Alkohol bildet sie beim Eindampfen grössere Nädelchen von hellgelber Farbe. Sie schmeckt intensiv süss, schmilzt bei 218° und ist Orthonitrosäure.

3. Symmetrische *m*-Nitrooxyzimmtsäure, $COOH:OH:NO_2 = 1:3:5$.

Beim weiteren Concentriren des Filtrates von obigem Zinksalze krystallisiren noch weitere Mengen desselben; die Flüssigkeit färbt sich rothbraun und erstarrt schliesslich in der Kälte in orangegelben kleinen Nädelchen, die unlöslich in Alkohol sind und das Zinksalz der *m*-Nitro-*m*-oxyzimmtsäure darstellen. Durch Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure erhält man daraus eine in Wasser schwer lösliche Säure als hellgelbes Krystallpulver, welche nicht süss schmeckt und in wässerigem Alkohol schwer löslich ist. In heissem Wasser und Alko-

hol, sowie in Aether ist sie ziemlich löslich; aus verdünnter heisser, saurer Lösung fällt sie in schönen, perlmutterglänzenden Krystallen. Sie zersetzt sich vor dem Schmelzen. Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz stimmte auf Nitrooxyzimmtsäure.

	Ber. für $C_9H_7NO_5$	Gefunden
C	51.68	51.87 pCt.
H	3.35	3.50 »
N	6.70	6.73 »

Es liegt hier somit ein drittes Isomeres und zwar, wie die Oxydation ergab, *m*-Nitro-*m*-oxyzimmtsäure von symmetrischer Constitution vor.

Als ich die eben beschriebenen Operationen wiederholte, bekam ich die Säure vom Schmelzpunkt 216° nicht mehr. Ich erhielt nach dem Diazotiren eine goldgelbe Lösung, welche beim Stehen fortwährend kleine Bläschen entwickelte und stark nach Blausäure roch. Beim Ausschütteln mit Aether und Abdestilliren desselben hinterblieb eine braune, schmierige Masse, die, mit Aether — Petroläther — gereinigt, schliesslich einen festen weissen, unter Wasser schmelzenden Körper lieferte.

Derselbe war frei von Stickstoff, und die Verbrennung der bei 103° schmelzenden Substanz ergab Zahlen, welche auf die Formel $C_7H_6O_2$ stimmten.

Durch das Reductionsvermögen, die Phenylhydrazinverbindung, den Schmelzpunkt und sonstige Characteristica wurde dieselbe als *m*-Oxybenzaldehyd erkannt.

Es scheint hier der Vorgang eingetreten zu sein, den Friedländer[1]) u. A. anlässlich der Nitrirung verschiedener Zimmtsäurederivate beobachtet haben.

Die *o*-Amidozimmtsäure lieferte ihm beim Nitriren mit Salpeter-Schwefelsäure α- und β-Nitroamidozimmtsäure, d. h. die Nitrogruppe trat in die Seitenkette ein.

Die *p*-Amidozimmtsäure lieferte hierbei zwei Nitro-*p*-amido-ω-nitrostyrole, von denen eines mit concentrirter Schwefelsäure in einen Nitroamidobenzaldehyd überging.

Bei der *m*-Amidozimmtsäure ist jedenfalls zunächst eine α-Nitro-*m*-amidosäure entstanden, als sie in concentrirter, schwefelsaurer Lösung mit Salpeter behandelt wurde.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 229, 203—247.

Die weitere Zersetzung dieses Körpers kann man sich dann nach Friedländer so denken, dass sich zunächst unter Abspaltung von Kohlendioxyd das entsprechende Styrol gebildet hat:

$$\begin{array}{l} C_6H_4NH_2 \\ \dot{C}H:CNO_2.COOH \end{array} = CO_2 + \begin{array}{l} C_6H_4NH_2 \\ \dot{C}H:\dot{C}.NO_2 \\ \quad\quad H, \end{array}$$

das sich dann bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure in den Aldehyd zersetzte, unter gleichzeitiger Bildung von Nitromethan:

$$\begin{array}{l} C_6H_4NH_2 \\ \dot{C}H:CHNO_2 \end{array} + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>O = CH_3NO_2 + \begin{array}{l} C_6H_4NH_2 \\ \dot{C}:O \\ H \end{array}$$

Dieser *m*-Amidobenzaldehyd wurde dann beim Diazotiren und Kochen in den *m*-Oxybenzaldehyd verwandelt.

Dieser Aldehyd trat in der Folge immer statt der gewünschten Säure auf, ob die Nitrirung bei Eiskühlung oder bei höherer Temperatur vorgenommen wurde; es scheint sich hier nur um ein paar Temperaturgrade oder eine ganz bestimmte Concentration und Menge der Schwefelsäure zu handeln, ob der Eintritt der Nitrogruppe in den Kern oder in die Seitenkette erfolgt.

Um nun doch die Säure vom Schmelzpunkt 216°, welche bei der später folgenden Nitrirung der *m*-Cumarsäure nicht entsteht, wieder zu erhalten, habe ich versucht, die *m*-Amidozimmtsäure vor der Nitrirung zu acetyliren.

Zu dem Zwecke wurde sie mit dem gleichen Gewichte Essigsäureanhydrid auf etwa 130° längere Zeit erhitzt und nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, so dass das überschüssige Essigsäureanhydrid in den Eisessig übergehen konnte.

Hierauf wurde die berechnete Menge Salpetersäure, 1,4, langsam zugegeben und nach längerem Stehen die breiige Masse mit Wasser verdünnt, diazotirt und gekocht. Hierbei schied sich die schon beschriebene Säure vom Schmelzpunkt 216° in der bekannten Weise aus. Das Filtrat wurde mit Aether ausgeschüttelt und wie früher behandelt.

II. Diazotirung und Hydroxylirung der *m*-Amidozimmtsäure und darauf folgende Nitrirung.

Producte sind:

1) *p*-Nitro-*m*-Amidozimmtsäure $COOH:OH:NO_2 = 1:3:4$,
2) *o*-Nitrocumarsäure $COOH:NO_2:OH = 1:2:3$,
3) *m*-Nitro-*m*-Oxyzimmtsäure $COOH:OH:NO_2 = 1:3:5$.

Diesmal habe ich die *m*-Amidozimmtsäure zuerst in die Oxysäure übergeführt und diese dann nitrirt. Es hat dies den Vortheil, dass man gleich das Chlorhydrat der Amidosäure, wie es bei der Reduction entsteht, verwenden kann.

Die salzsaure Amidozimmtsäure wurde in Wasser suspendirt, und mit überschüssigem Natriumnitrit diazotirt. Nachdem eine klare Lösung das Ende der Reaction angezeigt hat, wird gekocht, und heiss von ausgeschiedenem Harz filtrirt. Im Filtrate, welches dunkelbraun gefärbt ist, krystallisirt nach längerem Stehen die *m*-Cumarsäure als gelbbraune Masse; der Rest wird der Lösung durch Aether entzogen; die Ausbeute beträgt 75 pCt. der Theorie.

Nitrirung der Metaoxyzimmtsäure.

Um die *m*-Cumarsäure zu nitriren habe ich Portionen zu je 50 g unter Erwärmen in Eisessig gelöst, dann abgekühlt, und womöglich vor der Wiederausscheidung mit etwas überschüssiger Salpetersäure 1.4 langsam versetzt.

4. Paranitrometaoxyzimmtsäure (Schmp. 248°)

$$COOH : OH : NO_2 = 1 : 3 : 4.$$

Nach längerem Stehen scheiden sich rothbraune Krystalle aus, welche abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisirt wurden; ich erhielt beim Erkalten des Alkohols schöne, goldgelbe Nadeln, vom Schmp. 248°, welche über Schwefelsäure getrocknet, und analysirt ein auf Nitrooxyzimmtsäure stimmendes Resultat ergeben.

	Ber. für $C_9H_7NO_5$	Gefunden
C	51.68	52.02 pCt.
H	3.35	4.05 »
N	6.70	6.75 »

Die Säure ist in kaltem und heissem Wasser äusserst schwer löslich, ebenso in kaltem Alkohol und Aether, leichter löslich in der Hitze; Benzol, Chloroform und Petroläther nehmen keine wesentlichen Mengen Säure auf.

Das abgesaugte Filtrat dieser bei 248° schmelzenden Säure wurde mit Wasser verdünnt, und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Die erstarrten Aetherauszüge wurden in die Zinksalze übergeführt, und lieferten in bekannter Weise die *o*-Nitrocumarsäure Schmp. 218° und die *m*-Nitro-*m*-Oxyzimmtsäure.

Oxydation der vier Isomeren.

Um die Constitution der, im vorhergehenden beschriebenen Nitrooxyzimmtsäuren zu ermitteln, wurde die Oxydation vorgenommen. In allen Fällen musste ich zu Nitrooxybenzoësäuren gelangen, deren

Constitution z. Th. schon lange bekannt ist[1]). Die Oxydation geschah theils mit Kaliumpermanganat, theils mit Chromsäuregemisch, theils mit Salpetersäure 1.2.

1. Oxydation der bei 216° schmelzenden Säure. 2 g dieser Säure wurden in Wasser suspendirt und unter Erhitzen das, aus 10 g concentrirter Schwefelsäure und 7 g Kaliumdichromat bestehende Chromsäuregemisch zugegeben.

Nach mehrstündigem Kochen (Aldehydgeruch) wurde erkalten lassen, und die grüne Lösung mit Aether ausgeschüttelt, und der Aether verdunsten lassen. Der Rückstand schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 169°; er zeigte sauren Geschmack, gelbweisse Farbe, und war in Wasser löslich; diese Lösung gab beim Versetzen mit Ferrichlorid eine rothbraune Färbung. Die Säure stimmt also in ihren Eigenschaften mit der *o*-Nitro-*m*-Oxybenzoësäure vollkommen überein. Das Oxydationsproduct ist also *o*-Nitro-*m*-Oxybenzoësäure,

$$(COOH : OH : NO_2 = 1 : 3 : 6),$$

und die bei 216° schmelzende Säure enthält also auch die Nitrogruppe in der *o*-Stellung zur Seitenkette und *p*-Stellung zum Hydroxyl.

2. Oxydation der bei 218° schmelzenden Säure. Dieselbe wurde mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung vorgenommen. 2 g Säure wurden in Soda gelöst, auf dem Wasserbade erwärmt, und langsam 5 g Kaliumpermanganat in Wasser zugegeben. Nach längerem Erhitzen wurde angesäuert, der ausgeschiedene Braunstein durch Zugabe von Natriumsulfit in Lösung gebracht, und die klare Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verjagen des Aethers blieb eine hellgelbe Säure zurück, welche in Wasser äusserst leicht löslich war, süss schmeckte, und bei 179—180° schmolz. Die Lösung gab mit Ferrichlorid eine rothbraune Färbung, so dass zweifelsohne diese Substanz Orthonitrooxybenzoësäure ($COOH : OH : NO_2 = 1 : 3 : 2$) ist.

Die bei 218° schmelzende, ebenfalls intensiv süss schmeckende Nitrooxyzimmtsäure ist daher auch eine Orthonitrosäure

$$(CH = CH . COOH : NO_2 : OH = 1 : 2 : 3).$$

3. Oxydation der bei 248° schmelzenden Säure. Die Oxydation mit Chromsäure führte zu keinem Resultate. Hierauf wurden 3 g Säure in alkalischer Lösung mit überschüssigem Kaliumpermanganat auf dem Wasserbade gekocht, durch Schwefelsäure unter Zugabe von Mononatriumsulfit der Braunstein in Lösung gebracht, wobei sich ein hellgelber Körper in Flocken ausschied, der abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Ich erhielt so gelbe, bei 228—230° schmelzende

[1]) P. Griess, diese Berichte V, 856; XI, 1733 und XX, 403.

Blättchen, die also den Schmelzpunkt der *p*-Nitro-*m*-oxybenzoësäure zeigten.

Die bei 248° schmelzende Säure ist daher *p*-Nitrocumarsäure:

$$CH:CH.COOH:OH:NO_2 = 1:3:4.$$

Hier wurde die Oxydation auch mit Salpetersäure vorgenommen, und ergab das gleiche Resultat.

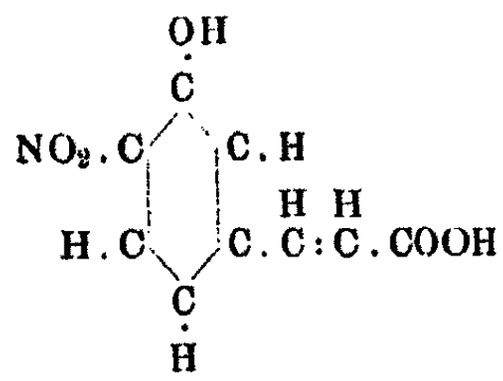
4. Oxydation der Säure aus dem in Wasser sehr leicht löslichen Zinksalz. Diese habe ich mit Chromsäuregemisch ausgeführt. Ich erhielt beim Ausschütteln mit Aether und Verdunsten desselben ein in Wasser schwer lösliches, sauer schmeckendes Product in mikroskopischen Nädelchen krystallisirend, dessen Schmelzpunkt bei 167° gefunden wurde.

Es ist daher in hohem Grade wahrscheinlich, dass das Oxydationsproduct *m*-Nitro-*m*-oxybenzoëeäure ist, so dass der obigen Säure eine symmetrische Constitution zukommt:

$$CH:CH.COOH:OH:NO_2 = 1:3:5.$$

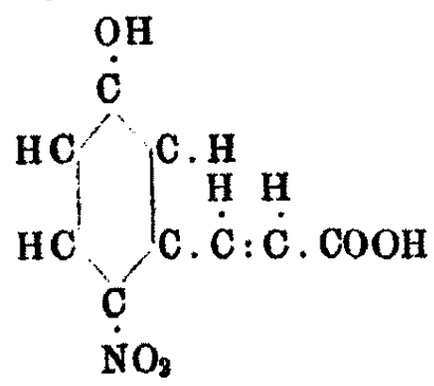
Zusammmenstellung der 4 Isomeren und ihrer wichtigsten Eigenschaften.

1. *p*-Nitro-*m*-oxyzimmtsäure (Schmelzpunkt 248°):



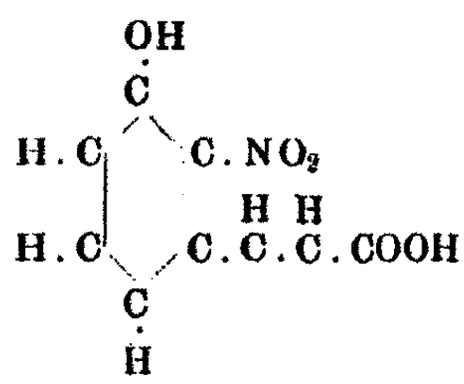
Unlöslich in kaltem und heissem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht löslich in heissem Alkohol.

2. *o*-Nitro-*m*-oxyzimmtsäure (Schmelzpunkt 216°):



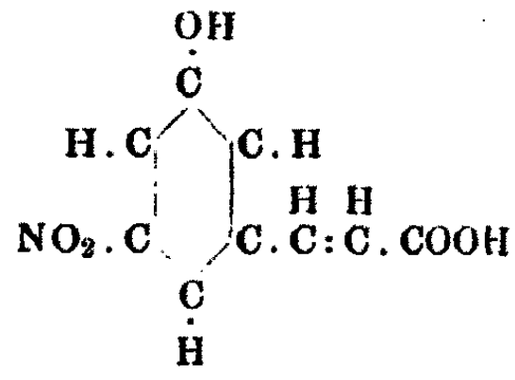
Unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol.

3. *o*-Nitrocumarsäure (Schmelzpunkt 218°):



Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem Wasser, Eisessig, Alkohol und Aether; süss schmeckend.

4. *m*-Nitrocumarsäure:



Leicht löslich in Eisessig, Alkohol und heissem Wasser, schwer löslich in Aether und verdünntem Alkohol; nicht süss schmeckend.

Berichtigung:

Jahrg. XXI, No. 18, S. 3444, Z. 18 v. o. statt »die ganz trockene *o*-*p*-Dichlorphenylparaconsäure« lies: »die ganz trockene *o*-*p*-Dichlorphenylisocrotonsäure (Schmp. 120—121°)«.

Nächste Sitzung: Montag, 11. Februar 1889, 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 11. Februar 1889.

Vorsitzender: Hr. A. W. Hofmann, Vicepräsident.

Der Vorsitzende bedauert, die Sitzung mit der Mittheilung von dem Dahinscheiden des auswärtigen Mitgliedes

Hrn. Dr. WILHELM HAMMERSCHLAG
in Frankfurt a./M.

eröffnen zu müssen.

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:

Scholl, Herm., Stuttgart;
Zinsser, Fred. George, } Giessen;
Schäfer, Adolf, } Giessen;
Klinge, Constantin, } Karlsruhe i./B.;
Seidner, Salomon, } Karlsruhe i./B.;
Böttner, Felix, } Karlsruhe i./B.;
Lumpp, Robert, } Karlsruhe i./B.;
Volkmann, Dr. Paul, Elberfeld;
Reuscher, Max, } Leipzig;
Rassow, Berthold, } Leipzig;
Gärtner, Carl, } Leipzig;
His, Hans, } Leipzig;
Leuchs, Karl, } Leipzig;
Lindner, Rudolph, } Leipzig;
Huf, Max, Bonn a./Rh.;
Best, Thomas Thompson, Ph. D., Manchester (Engl.);
Freydl, Julian, Graz;
Freund, Dr. Ernst, } Wien;
Gottlieb, Dr. Rudolf, } Wien;
Heider, Dr. Adolf, } Wien;
Kerry, Dr. Richard, } Wien;
Obermayer, Dr. Fritz, } Wien;

Schilder, Dr. Karl, Wien;
Galewsky, Paul, Freiburg i./B.;
Greppin, Ed., Leopoldshöhe i./B.;
Wulz, Paul,
Kerstiens, Karl,
Bremer, Hermann,
Goldschmidt, Carl,
Remmler, Hugo,
Carl, R. W.
} München;
Kall, Heinrich von der,
Meyer, Jacob,
Scholle, Albert,
} Würzburg;
Hitschelt, Max,
Smith, Alexander,
Theobald, Ernst,
} München;
Crayen, Gustav, Berlin;
Baubigny, Dr. Henry, Paris;
Miolatti, Arthuro,
Obrégia, Anastasius,
} Zürich;
Pomeranz, Dr. Cäsar,
Hrusa, Franz,
} Wien;
Claessen, Conrad, Aachen;
Mariutza, Nicolaus, Heidelberg;
Chiozza, Prof. Luigi, Cervignano (Italia);
Wolkow, Alexey, St. Petersburg;
Béhal, Dr., Paris;
Hoffmann, Carl,
Fürst, Emil,
Wolffsohn, Sam. S.,
Hermann, Bernh,
Dietrich, August,
Diery, Karl,
Schulz, Friedr.,
} Freiburg i./B.;
Coulridge, Ward,
Acton, E. Hamilton,
} Cambridge (England);
Delaite, Julien, Liège;
Heiber, Fritz,
Koch, Hermann,
Vorlaender, Daniel,
Schlör, Karl,
Hartmann, G.,
Rading, Dr. F.,
Friedeberg, O.,
} Berlin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Oliveri, Dr. Vincenzo, Peratonea, Dr. Alberto, Assist. a. chem. Univ.-Labor. Palermo (durch A. W. Hofmann und Ferd. Tiemann);

Fox, Fred., I. chem. Univ.-Labor., Leipzig (durch J. Wislicenus und Ferd. Tiemann);

Marcus, Ernst, Eichendorffstr. 13 II, Miersch, Walther, Auguststr. 92, II, Harries, Carl, Georgenstr. 35, Berlin (durch Ferd. Tiemann und J. Biedermann);

Pohl, O., Apotheker, Smicho (Prag) (durch B. Raýman und Ferd. Tiemann);

Brunswig, Dr. J., Assist. am Labor. d. kgl. techn. Hochschule, Welfingarten 1, Hannover (durch K. Kraut und Ferd. Tiemann);

Albuquerque, J. P. d', St. Johns College, Cambridge (Engl.) (durch S. Ruhemann und Ferd. Tiemann);

Janssen, Dr. Herm., Farbenfabriken vorm. Bayer & Co., Laurentiusstr. 9, Elberfeld (durch G. Wichmann und K. Krekeler);

Heller, Gustav, Abel, Jakob, Maxstr. 4, Laycook, W. J., Semmelstr. 41, Würzburg (durch E. Fischer und W. Wislicenus);

Hafner, Richard, Univers.-Labor., Zürich (durch V. Merz und A. T. Mason);

Shimomura, K., Burton, William M., Moulton, Charles W., Williams, Lucius E., Randall, Wyatt W., Brewer, Charles E., Skolfield, H. B., Herly, Charles H., Johns Hopkins University, Baltimore, Md. U. S. A. (durch I. Remsen und E. Renouf);

Scheidt, F., Wahl, J., Döpper, C., chemisch. Institut Bonn-Poppelsdorf (durch O. Wallach und F. Reuter);

Litthauer, Siegfr., Kurfürstenstr. 165, I, Berlin (durch S. Gabriel und L. Hagelberg);

Rosam, Ottokar, Adr.: Hartmann & Lucke, Berlinerstrasse 33/34, Mülheim a./Rh. (durch A. Hofmann und U. Paetow);

Rossolymo, A., Weenderchaussee 17, II, Göttingen (durch V. Meyer und K. Auwers);

Geissler, Prof. Dr. Ewald, Thierarzneischule, Dresden (durch A. Pinner und S. Gabriel);
Dressel, Prof. Ludwig S. J., Exaeten bei Roermond (Holland) (durch H. Landolt und O. v. d. Pfordten).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

601. Hjelt, Edv. Die Chemie, leichtfasslich dargestellt. Helsingfors 1888. (In finnischer Sprache.)
602. Chittenden, R. H. Studies from the laboratory of physiological chemistry Sheffield scientific school of Yale university. For the years 1887/88. Vol. III. New Haven 1889.
603. von Wagner, R. Handbuch der chemischen Technologie. 13. Aufl. Neu bearb. von Ferd. Fischer. Leipzig 1889.

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

Mittheilungen.

59. B. Raýman und K. Chodoûnský: Rhamnodiazin.

[Vorläufige Mittheilung.]

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

Die Rhamnose reagirt in absolut methylalkoholischer Lösung mit Ammoniak und zwei Molekülen Acetessigäther schon bei gewöhnlicher Temperatur. Nach einigen Tagen krystallisirt die Verbindung in Form von feinen, langen, äusserst weichen Nadeln. Man muss diese Verbindung vorerst aus absolutem Alkohol umkrystallisiren, und dann erst durch heisses Wasser vom anhängenden Zucker trennen, sonst werden die Krystalle zersetzt, manchmal unter Bildung von Schmieren. Diese Verbindung ist nicht sehr beständig, durch erneuertes Umkrystallisiren (Analyse III, IV) erhält man etwas zu niedrige Zahlen im Kohlenstoff.

I. 0.2187 g Substanz gaben 0.1180 g Kohlenstoff, 0.01785 g Wasserstoff.
II. 0.2246 g Substanz gaben 0.1204 g Kohlenstoff, 0.01803 g Wasserstoff.
III. 0.2329 g Substanz gaben 0.1215 g Kohlenstoff, 0.0192 g Wasserstoff.
IV. 0.2613 g Substanz gaben 0.1365 g Kohlenstoff, 0.02155 g Wasserstoff.

V. 0.1560 g Substanz gaben 9.5 cm³ Stickstoff bei 760.5 mm Druck (24° C.) = 0.0106 g Stickstoff.

VI. 0.1638 g Substanz gaben 10.2 cm³ (= 0.0111 g) Stickstoff bei 787.5 mm und 22° C.

	Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Theorie $C_9H_{16}O_4N$
C	53.9	53.6	[52.2]	[52.2]	—	—	53.46 pCt.
H	8.1	8.0	8.1	8.2	—	—	7.92 »
N	—	—	—	—	6.8	6.8	6.93 »
O	—	—	—	—	—	—	31.68 »

Das Moleculargewicht muss wahrscheinlich verdoppelt werden: $C_{18}H_{32}O_8N_2$.

Die Verbindung entsteht aus den Componenten nach der Gleichung:

$$\underset{\text{(Rhamnose)}}{C_6H_{12}O_5} + 2NH_3 + 2C_6H_{10}O_3 - 3H_2O = C_{18}H_{32}O_8N_2.$$

Schmelzpunkt 186°. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt es sich unter Caramelgeruch und Kohleabscheidung. Es löst sich in Aethylalkohol und heissem Wasser; wenig löslich ist die Substanz in Chloroform, unlöslich in Aether und Ligroïn, als auch in Schwefelkohlenstoff. In Eisessig löst es sich auf in grossen Mengen, es bildet sich wahrscheinlich eine Verbindung; doch bald erfolgt Zersetzung, und krystallinische Rhamnose wird abgeschieden. Die Fehling'sche Lösung und eine neutrale Lösung von salpetersaurem Silber werden reducirt, eine ammoniakalische Lösung wird nur sehr schwach reducirt.

Wir geben der Substanz vorläufig den Namen Rhamnodiazin, ohne über ihre Constitution entscheiden zu wollen; die durch Abspaltung von drei Wassermolekülen eingetretene Condensation befürwortete den Namen.

Aehnliche Verbindungen scheinen auch aus anderen Glycosen (polyhydroxylirten Carbonylverbindungen) unter Mitwirkung von Ammoniak (essigsaures Ammon- und Natriumäthylat) und Acetessigäther und Acetonen sich zu bilden. Leider krystallisiren die Verbindungen nicht leicht.

Wir arbeiten in dieser Richtung.

Prag. Böhm. techn. Hochschule.

60. C. Böttinger: Zur Bildung von Kohlenoxysulfid.

(Eingegangen am 4. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zu einem von Hrn. Gabriel verfassten Referat über eine Arbeit von Gautier (diese Berichte XXII, Ref. 3) betreffend die Bildung von Kohlenoxysulfid durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Thone möchte ich bemerken, dass ich das Auftreten von Kohlenoxysulfid bei dem Erhitzen eines Gemisches von Ultramarin mit Kohle wahrgenommen und in meiner Arbeit über das Ultramarin (Ann. Chem. Pharm. 182, 317) erwähnt habe. Das von mir beobachtete Kohlenoxysulfid verdankt wohl vorgebildetem Schwefelkohlenstoff, den ich nicht nachzuweisen vermochte, obwohl ich auf ihn fahndete, seine Entstehung.

Worms, den 3. Februar 1889.

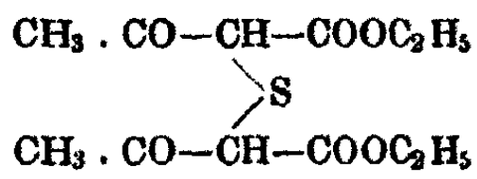
---

61. A. Delisle: Ueber Ketosulfide und Ketosulfidsäuren.

[Erste Mittheilung.]

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

Vor einiger Zeit[1]) habe ich in einer vorläufigen Mittheilung eines Körpers Erwähnung gethan, der durch Einwirkung von Zweifach-Chlorschwefel auf Acetessigester entsteht. Ich erwartete die Bildung des Diacetthiodiglycolsäureäthers:



$$\begin{array}{l} CH_3 . CO-CH-COOC_2H_5 \\ \qquad\qquad\quad \diagdown S \\ \qquad\qquad\quad \diagup \\ CH_3 . CO-CH-COOC_2H_5 \end{array}$$

Während die ersten Analysenresultate auf die empirische Formel $C_{10}H_{14}O_6S$ hindeuteten, ergab sich aus vielfach wiederholten Verbrennungen und Schwefelbestimmungen für den Körper in der That die elementare Zusammensetzung der genannten Diacetylverbindung:

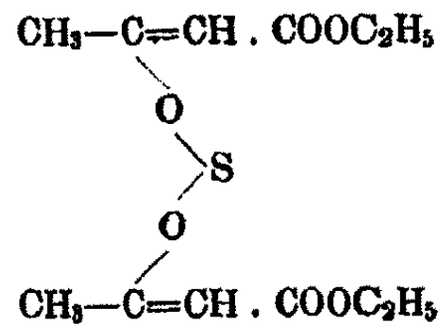
0.2593 g Substanz gaben 0.4688 g Kohlensäure und 0.1482 g Wasser.
0.2360 g Substanz gaben 0.4298 g Kohlensäure und 0.1349 g Wasser.
0.2454 g Substanz gaben 0.2005 g Baryumsulfat.
0.2596 g Substanz gaben 0.2062 g Baryumsulfat.

---

[1]) Diese Berichte XX, 2008.

	Berechnet für $C_{19}H_{18}O_6S$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	49.65	49.31	49.67 pCt.
H	6.21	6.35	6.35 »
S	11.03	11.18	10.91 »

Derselbe Körper entsteht auch aus der Natriumverbindung des Acetessigesters und Zweifach-Chlorschwefel und ist jedenfalls identisch mit der von Buchka[1]) aus Natracetessigester und Halbchlorschwefel unter Schwefelabscheidung erhaltenen Verbindung, wesshalb ich von einer eingehenderen Untersuchung desselben einstweilen Abstand nahm. Aus Benzol erhaltene, wohl ausgebildete Krystalle schmolzen bei 83—84° (Buchka 81°), zeigten jedoch nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol keinen constanten Schmelzpunkt mehr. Bei verschiedenen Reductionsversuchen trat der Schwefel stets als Schwefelwasserstoff aus der Verbindung aus, so dass ich geneigt bin, dieselbe nicht als Acetessigestersulfid, sondern als eine ätherartige Verbindung von der Constitution:



aufzufassen.

Die Darstellung von Sulfiden, welche zugleich Ketone oder Ketonsäuren sind, beschäftigte mich seither. Nach zwei Richtungen hin versprach die Untersuchung solcher Verbindungen lohnend zu werden: einmal war es interessant, die Wirkung der Combination der Functionen von Ketonen und Sulfiden an einigen Repräsentanten der neuen Körperklasse eingehend zu studiren, und dann waren vielleicht in den Ketosulfiden oder Ketosulfidsäuren Verbindungen gegeben, die durch Condensation innerhalb des Moleküls in Derivate des Thiophens überzugehen im Stande waren.

Von dem letzten Gesichtspunkte geleitet hat schon Hantzsch[2]) einige Versuche mit Natriumphenylmercaptid und Chloracetessigester angestellt, als ausschliessliches Reactionsproduct jedoch Phenyldisulfid erhalten. Weitere Angaben über den Gegenstand liegen, so viel mir bekannt, in der Literatur nicht vor.

Weiter unten zu beschreibende Versuche haben ergeben, dass halogensubstituirte Ketone und Ketonsäureäther sich mit Thiophenol-

[1]) Diese Berichte XVIII, 2090.
[2]) Diese Berichte XIX, 1290.

natrium glatt unter Bildung der entprechenden Thiophenylverbindungen umzusetzen vermögen. Das Auftreten von Phenyldisulfid wurde in keinem Falle beobachtet; ob Chloracetessigester auch bei den von mir eingehaltenen Versuchsbedingungen eine Sonderstellung einnimmt, soll in Bälde entschieden werden.

Einwirkung von Monochloraceton auf Thiophenolnatrium.

4.5 g fein vertheiltes Natrium werden in einem Kölbchen mit 100 ccm absolutem Aether übergossen und dazu 22 g Phenylmercaptan zugegeben.

Feuchtigkeit wird durch einen Chlorcalciumrohrverschluss fern gehalten. Die Lösung des Metalls vollzieht sich bei gewöhnlicher Temperatur und ist nach etwa 24 Stunden beendigt. Man stellt alsdann das Kölbchen in eine Kältemischung von Eis und Kochsalz und zersetzt das im Aether suspendirte Thiophenolnatrium durch vorsichtigen Zusatz der berechneten Menge Monochloracetons (20 g) unter fleissigem Umschütteln des Kolbeninhaltes. Nach dem Abfiltriren und oft wiederholtem Auswaschen des Chlornatriumniederschlages mit Aether hinterbleibt nach Abdunsten des letzteren eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, welche, im Vacuum destillirt, fast glatt zwischen 143° und 145° übergeht (Temperatur des Bades: 160—165°, Luftdruck: 15 mm). Meist erstarrt das Destillat schon in der Vorlage zu schönen, grossen, durchsichtigen Krystallen, bisweilen aber auch erst nach längerem Stehen an einem kühlen Ort oder nach Einbringen eines Krystalls. Durch Umkrystallisiren aus wenig Aether und Nachwaschen der Krystalle mit Petroleumäther lässt sich die Substanz leicht rein erhalten:

Analyse:

0.2912 g Substanz gaben im Sauerstoffstrom mit chromsaurem Blei verbrannt 0.6973 g Kohlensäure und 0.1577 g Wasser.

0.1789 g Substanz gaben mit rauchender Salpetersäure bei 300° oxydirt 0.2437 g Baryumsulfat.

	Ber. für $C_9H_{10}OS$	Gefunden
C	65.06	65.31 pCt.
H	6.02	6.02 »
S	19.28	18.71 »

Das Acetonylphenylsulfid besitzt einen eigenartigen, nicht gerade unangenehmen Geruch. Sein Schmelzpunkt liegt bei 34—35°. Aus Aether krystallisirt es in grossen, meist tafelförmig ausgebildeten Krystallen. Weniger leicht als in Aether ist es in Alkohol löslich, während Petroleumäther kaum etwas davon aufnimmt. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelbrother Farbe, die beim Erwärmen in ein prachtvolles Dunkelviolett umschlägt. Die Phenylhydrazinverbindung desselben schmilzt bei 82—83°.

Die dem Acetonylphenylsulfid entsprechende Sulfonverbindung $SO_2\left\{\begin{matrix}CH_2 . CO . CH_3\\ C_6H_5\end{matrix}\right.$ wurde von R. Otto[1]) in einer vorläufigen Mittheilung erwähnt und ihr Schmelzpunkt zu 57—58° angegeben.

Bromacetophenon und Thiophenolnatrium.

Bei Einhaltung oben angeführter Versuchsbedingungen findet hier die Umsetzung, wie bei dem Chloraceton, quantitativ statt. Nach Abdestilliren des Aethers hinterbleibt eine gelblich gefärbte Flüssigkeit, die nach kurzem Stehen im Exsiccator erstarrt. Der Körper wird aus absolutem Alkohol umkrystallisirt.

0.2462 g Substanz gaben im Sauerstoffstrom mit chromsaurem Blei verbrannt 0.6591 g Kohlensäure und 0.1134 g Wasser.

0.1709 g Substanz lieferten 0.1788 g Baryumsulfat.

	Ber. für $C_{14}H_{12}OS$	Gefunden
C	73.68	73.01 pCt.
H	5.26	5.12 »
S	14.04	14.37 »

Das Phenylacetonylphenylsulfid schmilzt bei 52—53°. Aus concentrirter alkoholischer Lösung krystallisirt es in blendend weissen, glänzenden Blättchen, in der Regel wird es in Nadeln erhalten. In Aether und Aceton ist es ungemein leicht löslich.

Bromlävulinsäureäthyläther und Thiophenolnatrium.

Ebenso leicht wie die halogensubstituirten Ketone setzt sich auch der Bromlävulinsäureäther mit Thiophenolnatrium um. Der erhaltene β-Thiophenyllävulinsäureäthyläther ist flüssig; bei langsamem Erhitzen im Graphitbade geht er bei einem Druck von 15 mm glatt bei 196—197° über.

0.2389 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei im Sauerstoffstrom 0.5397 g Kohlensäure und 0.1228 g Wasser.

0.2004 g Substanz lieferten nach der Oxydation mit rauchender Salpetersäure 0.1976 g Baryumsulfat.

	Ber. für $C_{13}H_{16}O_3S$	Gefunden
C	61.90	61.61 pCt.
H	6.35	5.71 »
S	12.70	13.54 »

Bonn, den 2. Februar 1889.

[1]) Diese Berichte XIX, 1641.

62. F. Mylius: Ueber die Prüfung des Glases durch Farbreactionen.

(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 23. Juli 1888.)

Es ist oft beobachtet worden, dass Lösungen organischer Farbstoffe bei der Aufbewahrung in Glasgefässen ihre Farbe wechseln. Rothe Lacmuslösung wird dadurch blau, Lösungen von Phenolphtaleïn oder von Hämatoxylin[1]) purpurroth. Man weiss, dass diese Veränderung durch das Alkali hervorgerufen wird, welches sich bei der Wirkung des Wassers auf das Glas erzeugt. Scheinbar zufällige Veränderungen in der Farbe chemischer Präparate mussten häufig auf die Einwirkung des Glases zurückgeführt werden[2]).

Der Gedanke liegt nahe, derartige alkaliempfindliche Farbstoffe zur vergleichenden Prüfung verschiedener Glassorten anzuwenden, und thatsächlich wird das Phenolphtaleïn zu diesem Zwecke von Manchen in Gebrauch genommen. Die Färbung einer Lösung dieser Substanz tritt um so leichter ein, je alkalireicher das Glas ist, welches damit in Berührung kommt. Da es mir schien, als seien die gebräuchlichen Indicatoren der Maassanalyse für diesen Zweck nicht von ausreichender Empfindlichkeit, so habe ich versucht, die Prüfung des Glases mit Jod und Stärke vorzunehmen. Wie ich früher gezeigt habe[3]), ist zur Bildung der blauen Jodstärke in wässriger Lösung ausser Stärke und Jod auch noch Jodwasserstoff oder ein Jodid erforderlich. Die Blaufärbung von Stärke- und Jodlösung erfolgt auch, wenn eine Substanz dazu tritt, welche im Stande ist, Jod in Jodwasserstoff überzuführen, z. B. ein Reductionsmittel. In derselben Weise wirkt, wie ebenfalls bereits früher angedeutet wurde, eine Spur freies Alkali; in diesem Falle entsteht ein Jodid neben Jodat:

$$6\,NaHO + 6\,J = 5\,NaJ + NaJO_3 + 3\,H_2O.$$

An Stelle von Alkali kann man auch Glas verwenden.

In der That wird wässrige Jodlösung beim Aufbewahren in zugeschmolzenen Glasröhren innerhalb weniger Wochen durch die Wirkung des Glases vollkommen entfärbt. Die Farbe des Jods tritt jedoch wieder auf, sobald die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert wird. Ueberraschender zeigt sich die Wirkung des Glases bei folgendem Versuch:

Eine Mischung von klarer Stärkelösung mit wässriger reiner Jodlösung wird mit einer Spur sehr verdünnter Silberacetatlösung (oder

---

[1]) Maschke, diese Berichte VII, 1535.
[2]) Liebermann, diese Berichte XX, 866.
[3]) F. Mylius, diese Berichte XX, 688.

Nitratlösung) versetzt, so dass die Mischung soeben farblos oder gelblich geworden, die anwesende Jodwasserstoffsäure also gebunden ist. Fügt man jetzt zu der Flüssigkeit etwas gepulvertes Glas, so bewirkt augenblicklich das erzeugte Jodid die Bildung von Jodstärke, und die Mischung wird blau.

Die mit Hülfe von Silbersalzen entfärbte Jod-Stärkelösung, in Glasröhren verschiedener Handelssorten gefüllt, nahm im Laufe einer Viertelstunde eine Blaufärbung an, deren Intensität in folgender Reihe abnahm:

Bleikrystallglas,
Thüringer Glas,
Thermometerglas aus Zena,
Böhmisches Glas.

Obwohl der Versuch erkennen lässt, dass man durch das angegebene Mittel im Stande ist, Unterschiede in der Angreifbarkeit der Gläser zu erkennen, erwies sich die Methode doch wegen der schwierigen Ausführbarkeit zum allgemeinen Gebrauch wenig geeignet.

Die Prüfung des Glases mit Hülfe wässriger Lösungen leidet an dem Mangel, dass man nicht erkennt, an welchen Stellen der Oberfläche der Angriff stattgefunden hat; dies ist aber bei der Beurtheilung von Glasgegenständen häufig sehr erwünscht.

Rudolph Weber[1]) hat vor einer Reihe von Jahren ein vortreffliches Verfahren eingeführt, die relative Angreifbarkeit von Glasoberflächen kenntlich zu machen. Dasselbe besteht darin, dass der zu prüfende Glaskörper 24 Stunden lang einer Atmosphäre von Salzsäuredämpfen und darauf der Luft ausgesetzt wird; ein auf dem Glase sich zeigender stärkerer oder schwächerer Reif, aus den gebildeten Metallchloriden bestehend, lässt die Oberflächenbeschaffenheit des Glases beurtheilen und erlaubt dadurch einen Schluss auf den technischen Werth des Glases.

Als ich vor einigen Monaten in die Lage versetzt wurde, mir in Betreff der hygroskopischen Eigenschaft geschliffener Libellenröhren ein Urtheil bilden zu müssen, zeigte es sich, dass dies mit den bisherigen Mitteln nicht erreichbar war; die sonst so brauchbare Methode von Weber konnte nicht angewandt werden, da auf rauhen Flächen ein Reif nicht erkennbar ist; eine genügend empfindliche Farbenreaction schien hier ein Bedürfniss; es ist mir gelungen, ein colorimetrisches Verfahren aufzufinden, welches, wie ich hoffe, gerechten Ansprüchen an die Prüfung der Glasoberflächen genügt.

---

[1]) R. Weber, Dingl. polyt. Journ. 171, 129.
Wiedem. Ann. VI, 431.

Prüfung des Glases durch Wasser und Eosin in ätherischer Lösung.

Zur Ausbildung der Methode führte die Thatsache, dass das Glas auf wasserhaltigen Aether in ähnlicher Weise hygroskopisch wirkt, wie auf feuchte Luft. Wie die werthvollen Beobachtungen von Weber[1]) über die Libellen ergeben haben, bedarf es eines längeren Zeitraums, wenn man das aus dem feuchten Aether auf das Glas niedergeschlagene Wasser als solches erkennen will. Man ist jedoch im Stande, die Aufnahme von Wasser schon nach sehr kurzer Zeit dem Auge kenntlich zu machen, wenn man das dabei frei werdende Alkali in ein gefärbtes Salz überführt. Zu diesem Zwecke hat sich als Indicator das Eosin vorzüglich bewährt, und besonders das Jodeosin, dessen Alkaliverbindung im durchfallenden Lichte purpurroth erscheint. Das Salz ist in Aether unlöslich, während sich der Farbstoff selbst darin löst. Da die erzeugte Färbung dem in Reaction getretenen Alkali äquivalent ist, so hat man in der Anwendung von Eosin ein Mittel, die Hygroskopicität von Glasoberflächen zu messen, und ich darf vielleicht hoffen, dass in Zukunft von dieser Prüfungsart hier und da in Laboratorien Gebrauch gemacht wird, wenn eine Controlle der Oberfläche von Glasgeräthschaften und namentlich von Glasröhren wünschenswerth erscheint.

Man sollte eigentlich so verfahren, dass man die zu prüfenden Glasgegenstände mehrere Stunden mit wasserhaltigem Aether in Berührung lässt und diese Flüssigkeit dann für einige Minuten durch ätherische Eosinlösung ersetzt. Die dabei stattfindende Reaction entspricht den beiden Phasen:

$$\text{I.}\quad Na_2O, (SiO_2)x + H_2O = 2\,NaHO + x\,SiO_2$$

$$\text{II.}\quad 2\,NaHO + C_{20}H_8J_4O_5 = C_{20}H_6Na_2J_4O_5 + 2\,H_2O.$$

Für die Ausführung der Prüfung ist es jedoch zweckmässiger, das Eosin dem wasserhaltigen Aether sogleich hinzuzufügen. Die Wirkung des Wassers wird in diesem Falle durch die anwesende Eosinsäure ein wenig beschleunigt, so dass die Reaction etwas stärker auftritt als in dem vorerwähnten Falle; die Unterschiede sind jedoch gering.

Die Eosinlösung wird bereitet, indem man käuflichen Aether durch Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser sättigt und in je 100 ccm der Flüssigkeit 0.1 g Jodeosin löst.

Glasgegenstände, deren Oberfläche geprüft werden soll, müssen zuvor durch sorgfältiges Abspülen mit Wasser, Alkohol und zuletzt mit Aether von den nie fehlenden anhaftenden Verwitterungsproducten befreit werden und kommen dann sogleich, noch vom Aether benetzt, mit der Eosinlösung in Berührung. Glasröhren werden zu diesem Zweck am besten mit der Lösung gefüllt. Es hat sich bewährt, die

---

[1]) R. Weber, diese Berichte XXI, 3448.

Einwirkung jedesmal 24 Stunden andauern zu lassen. Der Glasgegenstand wird dann mit Aether abgespült. Je nach der Angreifbarkeit der Oberfläche ist dieselbe nun mit einer mehr oder weniger intensiv gefärbten Schicht bekleidet, welche gewöhnlich homogen und durchsichtig erscheint; nur bei sehr schlechten Glassorten ist die Schicht matt und krystallisch. Derartige Gläser zersetzen sich mit Wasser so intensiv, dass sie durch Abspülen vom Alkali nicht befreit werden können, weil es sich immer wieder auf's Neue erzeugt. Daher kommt es auch, dass die Eosinlösung auf solche Oberflächen sogleich einwirkt, während dies bei besseren Glassorten erst im Laufe einiger Stunden geschieht.

Ich habe unter freundlicher Mitwirkung des Hrn. Dr. Fritz Foerster eine ganze Anzahl verschiedener Glastypen in Form von Röhren nach der beschriebenen Methode geprüft und dabei gefunden, dass die auftretenden Färbungen der Zersetzbarkeit der Gläser entsprechend sind. Für die Brauchbarkeit der Prüfungsmethode mag angeführt werden, dass diese zu derselben Beurtheilung der Gläser führt wie die Salzsäure-Prüfung nach Weber. Die bleihaltigen Gläser werden nach beiden Prüfungsweisen auffallend stark angegriffen; hier betheiligt sich nämlich ausser dem Alkalisilicat auch das Bleisilicat an der Reaction und führt zur Bildung des eosinsauren Bleis. Man kann die beiderseitigen am Glasrohr haftenden Salze von einander trennen, indem man dasselbe mit Wasser ausspült; während sich darin das Alkalisalz leicht löst, bleibt das unlösliche Bleisalz am Glase haften.

Einer soeben in der Zeitschrift für Instrumentenkunde Seite 50 erschienenen ausführlicheren Mittheilung über diesen Gegenstand ist eine Farbentafel beigefügt, welche einige Beispiele der erhaltenen Färbungen zur Anschauung bringt.

Die grosse Empfindlichkeit der Methode erlaubt, schon geringe Veränderungen der Glasoberfläche dem Auge kenntlich zu machen, insbesondere geben sich die Verwitterungserscheinungen sehr deutlich kund: Eine 1 tägige Behandlung mit Wasser oder verdünnten Säuren in der Kälte, ein 5 Minuten dauerndes Erhitzen damit entzieht der Oberflächenschicht Alkali, wie man bei Parallelversuchen aus den beobachteten Farbenunterschieden deutlich erkennt.

Wird ein Glasrohr nach der Methode von Warburg[1]) der Elektrolyse unterworfen, so nimmt die Oberfläche, welche mit der Anode in Verbindung stand, keinen Farbstoff aus der Eosinlösung auf, da in der elektrolytisch erzeugten Kieselsäureschicht die Alkalien fehlen. Dagegen färbt sich die Oberfläche, welche mit der Kathode verbunden war, bei der Prüfung stark roth; dies spricht dafür, dass in dieser Schicht der Gehalt an Kali oder Natron während der Elektrolyse zunimmt.

[1]) E. Warburg, Wiedem. Ann. XXI, 622.

Die Eosinreaction erlaubt den Nachweis zu führen, dass dem allerschlechtesten Glase auch ohne Elektrolyse eine völlig widerstandsfähige Oberfläche gegeben werden kann. Eine mehrtägige Behandlung schlechter alkalireicher Glasröhren mit kaltem Wasser lässt auf dem Glase eine ausgelaugte, für Wasser durchlässige Schicht entstehen, welche beim Erhitzen auf 300—400° unter Gewichtsverlust undurchdringlich wird und das Glas vor dem Angriff des Wassers dauernd schützt. Die Eosinlösung erzeugt damit auch bei monatlanger Berührung keine Färbung, während das ursprüngliche oder nur auf 100° erhitzte Rohr schon nach wenigen Stunden eine starke Rothfärbung annimmt. Bei den besseren Glassorten ist nach der Behandlung mit Wasser das Erhitzen nicht von so überraschender Wirkung.

Dass das durch das Glas aufgenommene Wasser zum Theil erst durch Anwendung sehr hoher Hitzegrade entfernt werden kann, ist durch Versuche von Kundt und Warburg [1]), sowie durch die umfassenden Beobachtungen Bunsen's [2]) ausser Zweifel gesetzt worden.

Bei der Prüfung von Glasröhren beobachtet man häufig etwas oberhalb des zugeschmolzenen Endes eine vom Farbstoff freie Zone. Dieselbe erklärt sich aus der durch Verwitterung entstandenen feuchten Kieselsäureschicht, welche diese Glasröhren bedeckt. Wo die Temperatur beim Zuschmelzen des Rohrs auf 3—400° steigt, wird diese Schicht, wie in den oben erwähnten Falle, dicht und für Wasser undurchdringlich; am Ende selbst jedoch verschwindet die Schicht in dem geschmolzenen Glase, welches nach dem Erstarren sich wiederum hygroskopisch zeigt.

Die umgekehrte Erscheinung, einen gefärbten Ring, erhält man, wenn man Glasröhren zuschmilzt, ohne sie gereinigt zu haben, und sie dann prüft. Die dem Rohr anhaftenden Alkaliverbindungen sind an der erhitzten Stelle der Oberfläche angeschmolzen, am Ende jedoch in dem Glasflusse gelöst worden. Die Folge davon ist, dass nach dem Abspülen des Rohrs mit Wasser, Alkohol und Aether eine alkalireiche Zone am Glase sich kenntlich macht.

Endlich muss erwähnt werden, dass auch das beste Glas sich auf frischen Bruchflächen in der ätherischen Eosinlösung sogleich mit einer dünnen Schicht der rothen, grün schillernden Alkaliverbindung bedeckt. Man erkennt daraus, wie locker die Bestandtheile des Glases miteinander vereinigt sind und wie lebhaft das Bestreben desselben ist, sich mit Wasser zu zersetzen.

Charlottenburg, Anfang Februar 1889.

Laboratorium der physik.-techn. Reichsanstalt.

---

[1]) Kundt und Warburg, Poggend. Ann. CLVI, 200.

[2]) Bunsen, Wiedem. Ann. XXIV, 321.

63. A. Voswinkel: Ueber das Paradiäthylbenzol.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 8. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Fittig und König[1]) haben schon im Jahre 1867 das *p*-Diäthylbenzol aus *p*-Dibrombenzol nach der Fittig'schen Synthese erhalten und beschreiben davon die Monosulfosäure nebst einigen Salzen derselben und ein Trinitroderivat. Sodann hat Aschenbrandt[2]) den Kohlenwasserstoff in gleicher Weise dargestellt und weitere monosulfosaure Salze untersucht.

Fittig und König geben den Siedepunkt zu 178—179° C. an, während Aschenbrandt denselben zu 181—182° C. festgestellt hat. Anschütz und Immendorff[3]) haben die Bildung von Meta- und Para-Diäthylbenzol bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Aethylbenzol nachgewiesen. Ich habe das *p*-Diäthylbenzol[4]) neben der Meta-Verbindung in grösserer Menge nach der Friedel-Crafts'schen Synthese erhalten. Wie bereits mitgetheilt, lässt sich das sehr leicht lösliche *p*-diäthylsulfosaure Baryum von dem ziemlich schwer löslichen Baryumsalz der *m*-Diäthylbenzolsulfosäure trennen. Ersteres Salz führte ich in die Cadmiumverbindung über und gewann hieraus in der üblichen Weise den Kohlenwasserstoff.

Paradiäthylbenzol, $C_6H_4\overset{1}{C_2}H_5 . \overset{4}{C_2}H_5$, siedet bei 182—183° C. Es ist eine das Licht verhältnissmässig stark brechende Flüssigkeit von angenehmem, aromatischem Geruch und einem specifischen Gewicht von 0.8622 bei $\frac{18^0}{4^0}$.

Bei —20° wird der Kohlenwasserstoff nicht fest. Mit Pikrinsäure verbindet sich derselbe nicht.

0.402 g lieferten bei der Verbrennung 1.316 Kohlensäure = 0.359 Kohlenstoff und 0.377 Wasser = 0.0418 Wasserstoff.

	Ber. für $C_{10}H_{14}$	Gefunden
C	89.58	89.30 pCt.
H	10.44	10.39 »

Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird das *p*-Diäthylbenzol zu *p*-Aethylbenzoësäure und Terephtalsäure oxydirt.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 144, 285.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 216, 211.
[3]) Diese Berichte XVIII, 661.
[4]) Diese Berichte XXI, 2829.

p-Diäthylbenzolsulfosaures Cadmium,

$$(C_6H_3\overset{1}{C_2H_5}.\overset{4}{C_2H_5}.SO_3)_2Cd + H_2O.$$

Dieses Salz ist durch grosse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet. Dasselbe krystallisirt in farblosen, flachen Prismen mit einem Molekül Krystallwasser.

0.321 g des lufttrockenen Salzes verloren beim Erhitzen auf 100—110° C. 0.01 g Krystallwasser.

Ber. für $C_{20}H_{26}S_2O_6Cd + H_2O$		Gefunden
H_2O	3.23	3.11 pCt.

0.270 g lieferten 0.061 g CdS = 0.0536 g Cd.

	Berechnet	Gefunden
Cd	20.14	19.85 pCt.

Es eignet sich obiges Salz ganz besonders zur Trennung der Para- und Meta-Diäthylbenzolsulfosäure, insofern das Cadmiumsalz der Meta-Verbindung in Wasser sehr leicht löslich ist und schlecht krystallisirt. Wie Fittig und König konnte auch ich das Baryumsalz nur als eine amorphe, schmierige Masse erhalten, während Aschenbrandt dasselbe als gut krystallisirten Körper erhalten haben will.

p-Diäthylbenzolsulfamid, $C_6H_3\overset{1}{C_2H_5}.\overset{4}{C_2H_5}.SO_2NH_2$.

Dasselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in mikroskopisch kleinen, farblosen Nadeln, welche zu Büscheln vereinigt sind und bei 85° C. schmelzen.

Tetrabrom-*p*-Diäthylbenzol, $C_6\overset{1}{C_2H_5}.\overset{4}{C_2H_5}.Br_4$.

Krystallisirt aus Alkohol in gut ausgebildeten Nadeln, welche bei 112° schmelzen.

0.315 g des Salzes lieferten 0.525 g Bromsilber = 0.223 g Brom.

Ber. für $C_{10}H_{10}Br_4$		Gefunden
Br	71.11	70.79 pCt.

Nitro-*p*-Diäthylbenzol, $C_6H_3\overset{1}{C_2H_5}.\overset{4}{C_2H_5}.NO_2$.

Durch Eintröpfeln des Kohlenwasserstoffes in durch Eis gekühlte rauchende Salpetersäure erhalten. Unter theilweiser Zersetzung siedet dasselbe bei 155° C. und 23 mm Druck (Temperatur des Bades 180°) und destillirt als eine hellbraun gefärbte, schwere Flüssigkeit.

Amido-*p*-Diäthylbenzol, $C_6H_3\overset{1}{C_2H_5}.\overset{4}{C_2H_5}.NH_2$.

Durch Reduction mittelst Essigsäure und Eisen aus dem Nitroderivat dargestellt. Es destillirt bei 140—142° C., 20 mm Druck

(Temperatur des Bades 165° C.) als eine hellgelb gefärbte Flüssigkeit von schwach alkalischer Reaction.

Das salzsaure Salz dieses Amids krystallisirt aus Wasser in langen, verfilzten, farblosen Nadeln, welche sich nach kurzer Zeit an der Luft rothbraun färben.

0.321 g lieferten bei 754 mm Druck und bei 10° C. 19.8 ccm Stickstoff.

	Ber. für $C_{10}H_{16}NCl$	Gefunden
N	7.52	7.31 pCt.

0.390 g des Salzes lieferten 0.30 g Chlorsilber = 0.075 g Chlor.

	Berechnet	Gefunden
Cl	19.35	18.93 pCt.

Acet-*p*-Diäthylanilid, $C_6H_3\overset{1}{C_2H_5}\overset{4}{C_2H_5}.N<^{C_2H_3O}_{H.}$

Durch Kochen des Amids mit Eisessig gewonnen, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen, mit einander verwachsenen Blättchen, welche bei 99° C. schmelzen.

p-Diäthylphenol, $C_6H_3.\overset{1}{C_2H_5}.\overset{4}{C_2H_5}.OH$.

Durch Kalischmelze aus der Sulfonsäure dargestellt. Dasselbe destillirt bei 126—127° C., 17 mm Druck (Temperatur des Bades 140°) als eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, welche schwerer wie Wasser ist und bei —20° C. nicht erstarrt. In kaltem Wasser ist es wenig löslich und besitzen diese Lösungen den bezeichnenden Phenolgeruch und einen brennenden Geschmack. Eisenchloridlösung verursacht keine Färbung, während durch Bromwasser eine weisse Fällung veranlasst wird.

p-Diäthylthiophenol, $C_6H_4\overset{1}{C_2H_5}\overset{4}{C_2H_5}.SH$.

Aus dem Sulfochlorid durch Behandeln mit Zinkstaub und Reduction des sulfinsauren Zinks mittelst nascirendem Wasserstoff erhalten.

Bei 113° C. und 18 mm Druck (Temperatur des Bades 135°) geht dasselbe als eine fast farblose Flüssigkeit von höchst unangenehmem, knoblauchartigem Geruch über.

64. F. Urech: Zur Formulirung der Reductionsgeschwindigkeit alkalischer Kupferlösung.

[II. Mittheilung.]

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

Erneute rechnerische Behandlung meiner in diesen Berichten XVII, 495 publicirten Versuchsserien haben mir ergeben, dass sich jene numerischen Versuchswerthe der Formel $k u^y = \bar{u}^x \cdot t$, worin k die Constante ist, genügend gut anschliessen, wie folgende Tabelle zeigt. (Betreffend der Buchstabenbedeutung der Formel und der Berechnungsweise der Exponenten verweise ich der Kürze wegen auf meine früheren Abhandlungen.)

Zeit bei der Temperatur 17°	Normale Lösung	Verdünnte Lösungen					
		3 fach	5 fach	Zeit bei der Temperatur 12.5°	4 fach	5 fach	6 fach
	x = 0.843	0.698	0.649		x = 0.980	0.881	0.828
	y = 0.781	0.729	0.772		y = 0.331	0.343	0.302
	k	k	k		k	k	k
6	0.037	0.027	0.010				
13	0.036	0.025	0.014	13	0.187	0.121	0.117
23	0.034	0.025	0.014	28	0.187	0.121	0.117
45	0.035	0.026	0.011	51	0.217	0.127	0.114
79	0.035	0.026	0.011	79	0.226	0.139	0.116
129	0.040	0.027	0.012	123	0.216	0.141	0.120
				171	0.227	0.139	0.116
				291	0.214	—	—

Obschon obige Exponentialformel sich nicht rationell entwickeln lässt, so kann sie doch für den Vergleich analoger Reactionen und für die Berechnung zugehöriger Coëfficienten dienlich sein.

Auf die Möglichkeit und Art und Weise einer rationellen Formulirung der Geschwindigkeit dieser Reaction, obschon letztere etwas complicirt ist, weisen schon diesbezügliche Ergebnisse oben citirter Abhandlung hin. Es dürfte sich der zeitliche Verlauf einer ziemlich einfachen Formel nähern, weil in der schliesslichen Kupferoxydulausscheidung die Wirkung eines numerisch den Ausschlag gebenden Vorganges liegt. Wenn m die auf 1 Molekül Dextrose zur Einwirkung kommende Anzahl $CuSO_4$-Moleküle bezeichnet, dann ist für einfachste Bedingungen die Differentialgeschwindigkeitsformel:

$k u v^m . dt = -du = k u^n dt$ für $v = \dot{u}$, und integrirt $k t = \lg u_0 - \lg u$.

Dass sich die numerischen Versuchswerthe dieser Integralformel aber nicht genau fügen, habe ich bereits in früherer Abhandlung gezeigt, es scheint mir auch diese zwar meist vorgeschlagene Integrationsweise nicht gründlich genug, ich wäre daher gar nicht mehr auf diesen Formulirungsversuch zu sprechen gekommen, wenn ich nicht, wie folgende Zusammenstellung zeigt, bei Einführung eines Gliedes (d) für Zeitcorrection, wozu Analogiefälle berechtigen, etwas weniger ungenaue Uebereinstimmung mit der so erhaltenen Integralformel $k(t + d) = \lg u_0 - \lg u$, worin $d = 6$, erhalten hätte, obschon hierbei verschiedene Einflüsse noch nicht mitformulirt werden konnten.

Zeit	Normal-Lösung lg k	Verdünnte Lösungen 3fach lg k	Verdünnte Lösungen 4fach lg k
28	$\bar{2}.497$	$\bar{2}.490$	—
51	479	508	2.437
79	553	569	495
123	511	547	502
171	519	562	535
291	—	547	492

Tübingen, im Februar 1889.

65. Victor Meyer: Ueber Ringschliessung unter Abspaltung einer Nitrogruppe aus dem Benzolkern[1]).

(Eingegangen am 6. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In Folgendem erlaube ich mir, eine überraschende Reaction zu beschreiben, welche ich bei Anlass einer grösseren, in Gemeinschaft mit den HHrn. G. Hausknecht und R. Demuth ausgeführten Versuchsreihe aufgefunden habe.

Durch Behandlung von Dinitrophenylessigester, $C_6H_3(NO_2)_2 . CH_2 . CO_2CH_3$, mit Diazobenzollösung erhält man, wie Alexander Meyer und ich s. Z. gefunden haben[2]), einen krystallisirten Azokörper,

[1]) Der kgl. Ges. der Wissensch. zu Göttingen mitgeth. am 5. Februar 1889.
[2]) Diese Berichte XX, 535; XXI, 1307.

welchem man, nach seinem weiter unten beschriebenen Verhalten, sowie nach Analogie mit dem ebenso entstehenden Benzolazoderivate des Acetessigesters, nicht die Formel eines Benzolazoderivats, sondern vielmehr eines Hydrazons zuschreiben muss. Die Substanz hat nicht die zunächst zu erwartende Formel I, sondern vielmehr II:

I. $C_6H_3(NO_2)_2 . \overset{N:N.C_6H_5}{\overset{|}{C}}H—COOCH_3$.

II. $C_6H_3(NO_2)_2 . \overset{N.NHC_6H_5}{\overset{\|}{C}} . COOC_6H_5$.

Der Körper bildet tief orangerothe Nadeln, welche, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, bei 182—183° C. schmelzen und bei der Analyse folgende Zahlen ergaben:

I. 0.3012 g Substanz gaben 0.5776 g Kohlensäure und 0.1002 g Wasser.
II. 0.1208 g gaben 17.7 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 740 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_3(NO_2)_2 . \overset{N.NHC_6H_5}{\overset{\|}{C}} . COOCH_3$
C	52.30	52.33 pCt.
H	3.70	3.49 »
N	16.47	16.28 »

Bereitet man eine Lösung dieses Körpers, welche bei Zimmertemperatur auf ein Theil der Substanz circa 250 Theile Alkohol enthält[1]), und setzt zu der Flüssigkeit, welche die Farbe einer concentrirten Kaliumbichromatlösung besitzt, etwas Kalilauge — Natron wirkt in derselben Weise —, so erhält man eine tiefblaue Lösung des Kaliumsalzes[2]) $C_6H_3(NO_2)_2 . \overset{N.NKC_6H_5}{\overset{|}{C}} . COOCH_3$.

Lässt man diese Lösung einige Minuten bei Zimmertemperatur stehen, so verschwindet die blaue Farbe und nach kurzer Zeit hat man eine rein hellgelbe Flüssigkeit, welche bald reichliche Mengen eines schwefelgelben, krystallisirten Kaliumsalzes ausscheidet. In dieser äusserst verdünnten, nur der Zimmertemperatur ausgesetzten Lösung hat sich nun bei dem beschriebenen Farbenumschlag eine Umsetzung vollzogen, bei welcher Abspaltung einer Nitrogruppe, Ringschliessung und Verseifung des Esters zu Kaliumsalz stattfindet.

---

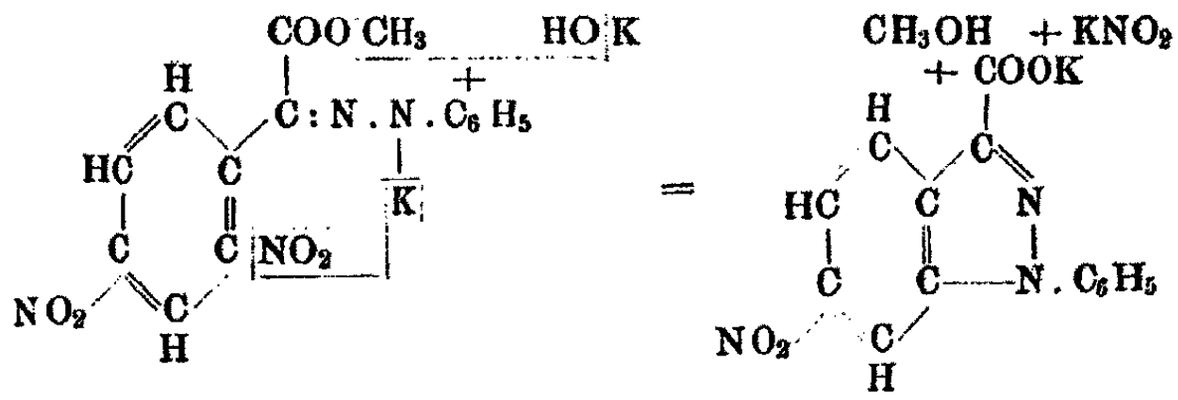
[1]) Eine bei Zimmertemperatur klare Lösung von dieser Concentration kann man leicht durch Uebersättigung herstellen, indem man die eben abgekühlte Lösung sofort verarbeitet. Die bei Zimmertemperatur normal gesättigte Lösung ist viel verdünnter. 1 Theil des Körpers erfordert zur normalen Lösung bei Zimmertemperatur mehr als 400 Theile Alkohol.

[2]) Ueber analoge Kaliumsalze von Hydrazonen — des Benzolazoacetessigesters und Benzolazoacetons — vergl. V. Meyer, diese Berichte XXI, 2121.

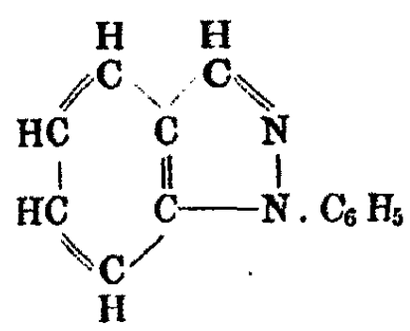
Die Reaction verläuft nach dem empirischen Schema:

$$C_{15}H_{11}(NO_2)_2N_2K + KOH = CH_3OH + KNO_2 + C_{14}H_8(NO_2)N_2K.$$

Der zunächst räthselhafte Verlauf derselben wird verständlich, wenn man die (bekannte) Stellung der Nitrogruppen in dem Dinitrophenylessigester berücksichtigt und bedenkt, dass die Abspaltung der in der Orthostellung befindlichen Nitrogruppe mit dem Kaliumatom zu der Bildung eines Pyrazolringes führen muss. Drückt man in diesem Sinne die Reaction durch das Schema:



aus, so gelangt man zu der Formel eines Benzopyrazolderivates. In der That zeigt die erhaltene Säure, wenn man sie in Form ihres (weiter unten beschriebenen) Esters untersucht, schwach die Pyrazolreaction[1]), offenbar wird die Schönheit derselben durch die Anwesenheit störender Gruppen, namentlich der Nitrogruppe, sehr beeinträchtigt. Es wird indessen nicht schwierig sein, die hier angenommene Structurformel zu prüfen, indem die Nitrogruppe und, wenn möglich, auch die Carboxylgruppe eliminirt werden. So ist die Bildung eines einfachen Phenylbenzopyrazols:



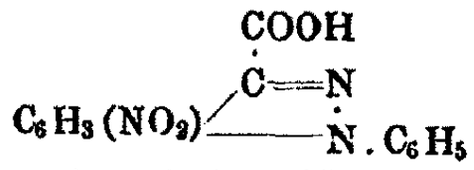
zu erwarten, welches sich mit Bestimmtheit als ein Pyrazol charakterisiren lassen sollte.

Nach den ersten Versuchen und der Analyse der erhaltenen Säure hatte ich geglaubt, dass dieselbe 2 Wasserstoffatome mehr enthalte, dass also einfach eine Nitrogruppe eliminirt und — unter Austritt von Kaliumnitrat — durch Wasserstoff ersetzt

[1]) Knorr, Ann. Chem. Pharm. 238, 200. Der Ester wird in siedender alkoholischer Lösung mit Natrium behandelt, die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, angesäuert und filtrirt; auf Zusatz eines Tropfens Kaliumbichromat entsteht eine rothe Färbung.

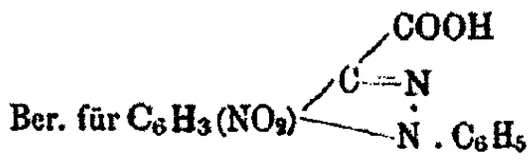
sei. Allein diese Annahme trifft nicht zu, denn erstens tritt nicht salpeter- sondern salpetrigsaures Salz aus, zweitens schliessen die Wasserstoffbestimmungen der Säure und des Esters eine wasserstoffreichere Formel aus, da in allen Fällen der Wasserstoffgehalt erheblich niedriger gefunden wurde, als dieser Formel entspricht, während er bei ähnlichen Nitroazokörpern stets zu hoch gefunden wird; endlich sollte, wenn die Reaction ohne Theilnahme der Azo- resp. Hydrazongruppe verliefe und einfach in einer Ersetzung von NO_2 durch Wasserstoff bestände, Dinitrophenylessigester sich ebenso verhalten, während er in Wirklichkeit von alkoholischem Alkali — mit dem er sofort ein tief braunes Salz bildet (ohne Zweifel $C_6H_3(NO_2)_2 . CHK . COOCH_3$) — unter den angegebenen Bedingungen nicht weiter angegriffen wird.

Das bei der beschriebenen Reaction erhaltene Kaliumsalz, mit Alkohol ausgewaschen, besteht aus der formulirten Verbindung nebst Kaliumnitrit, welch letzteres leicht durch kaltes Wasser (indem das organische Salz fast unlöslich ist) ausgezogen und identificirt werden kann. Das gelbe Kaliumsalz, durch längeres Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade zersetzt, liefert die zugehörige Säure

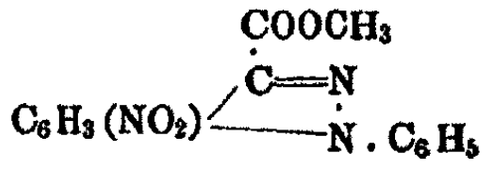


, welche schwefelgelbe, in Alkohol sehr schwer lösliche Nädelchen vom Schmelzpunkte 272° bildet. Bei 265° bräunt sie sich. Nach Hantzsch's Nomenclatur wäre dieselbe als Nitrophenylbenzopyrazolcarbonsäure, nach Emil Fischer's Benennungsweise als Nitrophenylisindazolcarbonsäure zu bezeichnen. Die Analyse der Säure ergab:

I. 0.1871 g Substanz gaben 0.4072 g Kohlensäure und 0.061 g Wasser.
II. 0.0952 g gaben 12.6 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 755 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_3(NO_2)$ 
C	59.35	59.37 pCt.
H	3.62	3.18 »
N	14.89	14.84 »

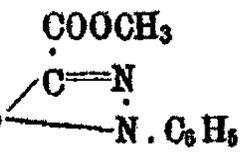
Mit Methylalkohol und Salzsäuregas erst in der Kälte, dann in der Hitze behandelt, liefert sie den Methyläther, ebenfalls hellgelbe Nädelchen von dem Schmelzpunkte 191—192° und der Formel:



Analyse:

I. 0.2656 g gaben 0.5936 g Kohlensäure und 0.0994 g Wasser, 0.2238 g gaben 0.4988 g Kohlensäure und 0.0808 g Wasser.

II. 0.086 g gaben 10.7 ccm feuchten Stickstoff bei $18^1/_2{}^0$ und 752 mm Druck.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_6H_3(NO_2)$ 
C	60.95	60.78	60.61 pCt.
H	4.19	4.01	3.70 »
N	14.18	—	14.11 »

Ich beabsichtige, die angenommene Constitutionsformel einer eingehenden experimentellen Controle zu unterwerfen und gedenke die Reaction, welche vielfacher Erweiterung fähig erscheint, nach verschiedenen Richtungen zu verfolgen. Schon jetzt möchte ich indessen darauf hinweisen, dass eine ähnlich tief greifende, unter Abspaltung einer Nitrogruppe aus dem Benzolkern verlaufende Reaction unter analogen Verhältnissen (bei gewöhnlicher Temperatur und in 250fach oder selbst viel stärker verdünnten Lösungen) wohl kaum beobachtet sein dürfte. Sie zeigt aufs Neue, welchen eigenartigen Verlauf eine chemische Reaction nehmen kann, wenn dieselbe das Zustandekommen eines sehr stabilen Complexes ermöglicht.

Ein besonderes Interesse bietet der beschriebene Versuch für die Demonstration, da hier das Zustandekommen des neuen Atomcomplexes durch einen überraschenden Farbenwechsel zum Ausdruck gebracht wird und direct beobachtet werden kann. Um die Erscheinung vorzuführen, eignet sich am besten die Lösung in circa 250 Theilen Alkohol, bei welcher der Farbenwechsel von tiefblau in hellgelb etwa 4 Minuten in Anspruch nimmt; die Reaction verläuft aber ganz ebenso bei Zimmertemperatur selbst in 4- bis 500facher Verdünnung, nur dauert sie alsdann länger — $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde. Beim gelinden Erwärmen tritt sie aber auch in diesem Falle momentan ein.

Noch sei bemerkt, dass die Homologen und Analogen des Hydrazons, welche aus Dinitrophenylessigester und Diazotoluol, Diazoxylol, Diazobenzolsulfosäure etc. entstehen, sich gegen Alkali ebenso verhalten, wie das beschriebene Hydrazon selbst.

Göttingen. Universitäts-Laboratorium.

66. Georg Hausknecht: Ueber Derivate der Phenylessigsäure und Phenylglyoxylsäure.

(Eingegangen am 6. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nachdem V. Meyer und seine Schüler gezeigt haben, dass der Wasserstoff der Methylengruppe im Nitril der Phenylessigsäure (Benzylcyanid) durch Alkyle ersetzbar ist, die entsprechenden Atome im Phenylessigester dagegen nicht, habe ich versucht, wie sich die Amide der Phenylessigsäure in dieser Hinsicht verhalten. Da in dem Phenylessigsäureamid selbst die Wasserstoffatome der Amidogruppe schon eine Substitution erlauben, so stellte ich die Untersuchung mit dialkylirten Amiden,

$$C_6H_5 . CH_2 . CO . N(C_2H_5)_2$$
$$\text{und } C_6H_5 . CH_2 . CO . N(C_6H_5)_2 \text{ an.}$$

Phenylessigsäurediäthylamid.

Das Diäthylamid wurde aus dem Chlorid und Diäthylamin in stark verdünnter ätherischer Lösung bereitet. Bei der Rectification erhielt ich ein schwach gelblich gefärbtes, dickes Oel, das bei 295 bis 297° (corr.) siedet und nach 4 bis 5wöchentlichem Stehen zu feinen perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmp. 86° erstarrte.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_6H_5.CH_2.CO.N(C_2H_5)_2 = C_{12}H_{17}NO$	Gefunden
C	75.39	75.22 pCt.
H	8.90	9.08 »
N	7.33	7.27 »

und zwar lieferten

I. 0.243 g mit Kupferoxyd verbrannt 0.6702 g Kohlensäure und 0.1986 g Wasser.

II. 0.2779 g bei 18.5° und 748 mm Druck 35 ccm feuchten Stickstoff.

Auf dieses Amid liess ich einmal Natriumalkoholat und Benzylchlorid, ein anderes Mal Natriumalkoholat und Isobutylbromid wirken. Eine Substitution der Wasserstoffatome der Methylengruppe trat indessen nicht ein und ich gewann das unveränderte Ausgangsmaterial wieder.

2. Phenylessigsäurediphenylamid.

Phenylessigsäurechlorid wurde mit einer ätherischen Lösung von Diphenylamin versetzt. Nachdem die eingetretene schwache Erwärmung verschwunden war, wurde die über den ausgeschiedenen Krystallen von salzsaurem Diphenylamin stehende ätherische Lösung abgehoben, der Aether verjagt und das ausgeschiedene Oel mit Wasser

gekocht. Nach dem Ausschütteln mit Aether krystallisirten ganz schwach gelblich gefärbte seidenglänzende Nädelchen vom Schmp. 72°.

0.2296 g gaben bei 12° und 754 mm Barometerstand 9.2 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend 4.77 pCt.

Berechnet für $C_6H_5 . CH_2 . CO . N(C_6H_5)_2 = C_{20}H_{17}ON$ zu 4.88 pCt. Stickstoff.

Auf dieses Amid liess man in analoger Weise Natriumalkoholat und Benzylchlorid wirken, ohne indessen auch hier eine Umsetzung und Substitution in dem erwarteten Sinne zu erhalten.

In gleicher Weise erwies sich Natriumalkoholat und Amylnitrit als indifferent gegen Phenylessigsäurdiäthylamid, während Benzylcyanid hierdurch glatt in ein Isonitrosoderivat übergeführt wird.

Auch die Methylester der *o*- und *p*-Mononitrophenylessigsäure erwiesen sich als nicht alkylirbar. Bei den Versuchen, aus *p*-Nitrophenylessigsäure ein Isonitrosoderivat zu erhalten, fand ich, dass die in wenig Alkali gelöste Säure durch salpetrige Säure glatt zu *p*-Nitrobenzoësäure oxydirt wird.

Einwirkung von Diazokörpern auf Dinitrophenylessigester.

Wie V. Meyer und Alexander Meyer gefunden haben, reagirt der Dinitrophenylessigester leicht mit salzsaurem Diazobenzol und giebt ein Derivat, welchem entweder die Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_3(NO_2)_2 \\ \dot{C}H . N_2 . C_6H_5 \\ \dot{C}OOCH_3 \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} C_6H_3(NO_2)_2 \\ \dot{C} : N . NHC_6H_5 \\ \dot{C}OOCH_3 \end{array}$$

zukommt. Ich habe zunächst einige Homologe und Analoge desselben dargestellt und dann versucht, zwischen der einen oder andern dieser Formeln eine Entscheidung herbeizuführen. Bemerkt sei, dass der Körper, wie seine Analogen, in wässrigen Alkalien völlig unlöslich ist, in alkoholischer Lösung giebt er aber mit Alkali ein tiefblaues lösliches Salz, dessen auffallendes Verhalten an anderer Stelle beschrieben ist.

Von den Homologen und Analogen wurden folgende dargestellt:

1. Dinitrophenylessigsäuremethylesterazotoluol.

Hellrothe Nädelchen vom Schmp. 168°, ebenfalls in kaltem Alkohol schwer löslich, leichter in kochendem.

0.188 g Substanz lieferten bei 7° und 732 mm Druck mit Kupferoxyd verbrannt 25.2 ccm feuchten Stickstoff.

	Ber. für $C_{16}H_{14}O_6N_4$	Gefunden
N	15.64	15.65 pCt.

2. Dinitrophenylessigsäuremethylesterazoxylol.

Dunkelrothe, seidenglänzende Nädelchen vom Schmp. 159°.

0.2165 g lieferten mit Kupferoxyd verbrannt bei 6° und 746 mm Druck 27 ccm feuchten Stickstoff.

Ber. für $C_{17}H_{16}O_6N_4$		Gefunden
N	15.05	14.91 pCt.

3. Dinitrophenylessigsäuremethylesterazonaphtalin.

Dunkelbraune, säulenförmige Krystallaggregate vom Schmp. 94°.

0.1984 g davon gaben mit Kupferoxyd verbrannt bei 7° und 741 mm Druck 23.5 ccm feuchten Stickstoff.

Ber. für $C_{19}H_{14}O_6N_4$		Gefunden
N	14.21	14.01 pCt.

4. Dinitrophenylessigsäuremethylesterazobenzolsulfosäure.

Das Natriumsalz stellt citronengelbe Krystallblättchen dar, die in Wasser leicht löslich, in Alkohol unlöslich sind.

0.2233 g des über Schwefelsäure getrockneten Salzes lieferten 0.0338 g Natriumsulfat.

Ber. für $C_{15}H_{11}O_9N_4SNa$		Gefunden
Na	5.15	4.90 pCt.

Ferner lieferten 0.2015 g 7.00 pCt. Schwefel gegenüber 7.15 pCt. der berechneten Menge.

Endlich ergaben 0.158 g Substanz bei 8° und 748 mm Druck 14.7 ccm Stickstoff = 12.30 pCt.; berechnet 12.55 pCt.

Um die Frage nach der Structur des Azoderivates des Dinitrophenylessigesters zu beantworten, wurde eine Anzahl Versuche gemacht, von denen nur einer Erfolg hatte: die Verseifung mit Alkali in alkoholischer Lösung, welche Hr. Prof. V. Meyer gemeinschaftlich mit mir und Hrn. Dr. Demuth untersucht hat. Ueber das Ergebniss dieses Versuchs ist in einer besonderen Abhandlung berichtet. — Ehe dieser Versuch angestellt war, suchte ich die Frage, ob ein Hydrazon- oder ein Azokörper vorliege, durch Analogien zu beantworten. Das Factum, dass der Körper in wässrigen Alkalien unlöslich ist, wurde schon oben erwähnt. — War derselbe ein Hydrazon, so konnte man erwarten, ihn noch auf einem andern Wege zu erhalten, nämlich durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Dinitrophenylglyoxylsäure. Da aber eine solche mit der erforderlichen Stellung der Nitrogruppen (1, 2, 4) voraussichtlich schwer zu erhalten war, so versuchte ich zunächst, ob nicht etwa die Frage an den mononitrirten Säuren zu entscheiden sei. Es zeigte sich aber, dass Diazobenzolchlorid auf die beiden Mononitrophenylessigsäuren nicht

einwirkt. — Ich ging daher zu der Untersuchung des Nitrils, anstatt des Aethers über. Man weiss durch Perkin, dass Diazobenzolchlorid mit *p*-Nitrobenzylcyanid reagirt. So entsteht ein Körper, der entweder:

$$\begin{array}{l} C_6H_4 . CH . CN \\ | \quad\quad | \\ NO_2 \quad N_2 \\ \quad\quad\quad C_6H_5 \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} C_6H_4 . C . CN \\ | \quad\quad \| \\ NO_2 \quad N \\ \quad\quad\quad NHC_6H_5 \end{array}$$

zu formuliren ist. Ein mit diesem identischer oder isomerer Körper konnte bei der Einwirkung von Phenylhydrazin und *p*-Nitrobenzoylcyanid erwartet werden. Erwiesen sich beide als identisch, so war damit auch für die hier in Rede stehende Verbindung die Hydrazonnatur wahrscheinlich gemacht. — Dies führte mich zu einer Untersuchung über die

Nitrobenzylcyanide.

Perkin[1]) und Czumpelik, sowie Bamberger[2]), neuerdings auch V. v. Richter, hatten die intensiv rothviolette, resp. karmoisinrothe Färbung beobachtet, welche *o*- und *p*-Nitrobenzylcyanid mit alkoholischem Kali geben. Perkin hatte gesucht durch Darstellung einer gemischten Azoverbindung aus *p*-Nitrobenzylcyanid sich einige Aufklärung zu verschaffen, und v. Richter, von dessen Arbeit ich bei der Anstellung meiner Versuche noch keine Kenntniss hatte, hat dieselbe als auf Salzbildung beruhend erkannt.

Ich vermuthete, dass hier die Alkalisalze der Cyanide entstanden seien, und zwar konnte sich entweder

$$C_6H_4 < \begin{matrix} NO_2 \\ CHKCN \end{matrix} \quad \text{oder} \quad C_6H_4 < \begin{matrix} NO_2 \\ CK_2 . CN \end{matrix}$$

gebildet haben.

Um mir darüber Aufklärung zu verschaffen, stellte ich die Silbersalze dar.

Die Cyanide wurden in Alkohol gelöst, je 1 Molekül Kalihydrat und dann je 1 Molekül Silbernitrat hinzugefügt. Nach kurzer Zeit verschwand beim Umschütteln sowohl die violette Farbe der *o*-Verbindung, als die carmoisinrothe Farbe des *p*-Derivates und in beiden Fällen schied sich ein tiefbraunschwarzer Niederschlag aus. Nach 4—5 stündigem Stehen wurden die Niederschläge abgehoben, gut ausgewaschen und getrocknet.

Die Analysen ergaben indess keine genauen Resultate, vermuthlich weil diese Silbersalze nicht ganz rein zu erhalten waren.

Es hinterliessen beim Glühen

I. 0.251 g Substanz 0.1074 g Silber = 42.78 pCt.

---

[1]) Diese Berichte XVI, 341.

[2]) Diese Berichte XIX, 2635.

II. 0.217 g Substanz mit Salzsäure abgeraucht ergaben 39.19 pCt. Silber aus 0.1131 g Chlorsilber.

III. 0.1125 g Substanz ergaben ebenfalls mit Salzsäure abgeraucht 0.0575 g Chlorsilber oder 38.41 pCt. Silber.

Berechnet für $C_6H_4<^{NO_2}_{CH}.Ag.CN$ zu 40.15 pCt. Silber.

Beim *p*-Silbersalz gaben 0.243 g Substanz 0.124 g Chlorsilber oder 38.81 pCt. Silber.

Auf analoge Weise wurden die Blei- und Kupfersalze dargestellt. Während die Silbersalze dunkelbraune Pulver darstellen, ist das *o*-Bleisalz gelbbraun, das *p*-Bleisalz braun, das *o*-Kupfersalz grün, das *p*-Kupfersalz dunkelgrün gefärbt.

Auch hier führten die Analysen zu keinen genauen Resultaten, nur soviel ging aus ihnen hervor, dass nur ein Wasserstoffatom der Methylengruppe im Nitrobenzylcyanid durch Metalle sich ersetzen lässt, und stimmen diese Beobachtungen mit den von V. v. Richter gemachten überein.

Dem oben erwähnten Perkin'schen Azokörper kann nun entweder die Constitution eines gemischten Azokörpers oder die eines Hydrazons zukommen.

Um dies zu entscheiden, wurde eine Synthese des Körpers aus *p*-Nitrobenzoylcyanid und Phenylhydrazin versucht.

Reines im Vacuum destillirtes *p*-Nitrobenzoylchlorid wurde mit derselben Menge Cyansilber in einem dickwandigen Fractionskolben mit weitem Abflussrohr im Vacuum destillirt. Es ging ein gelbes Oel über, das schon im Uebergangsrohr erstarrte. Aus diesem wurde es vorsichtig herausgeschmolzen und nochmals über Cyansilber destillirt. So dargestellt bildet *p*-Nitrobenzoylcyanid eine krystallinische wachsgelbe Masse, die bei 95° schmilzt.

0.2185 g Substanz lieferten mit Kupferoxyd verbrannt bei 19° und 749 mm Druck 30.5 ccm feuchten Stickstoff.

Ber. für $C_6H_4<^{NO_2}_{COCN}$		Gefunden
N	15.90	15.81 pCt.

1 Molekül dieses Cyanids wurde mit 2 Molekülen Phenylhydrazin versetzt. Es trat Erwärmung ein neben starker, reichlicher Blausäureentwicklung. Die ganze Masse wurde gelinde auf dem Wasserbade ½ Stunde erwärmt, bis der Blausäuregeruch verschwunden war, die Krystalle durch Abpressen vom überschüssigen Phenylhydrazin befreit und aus heissem Alkohol, in dem sie leicht löslich waren, umkrystallisirt. Ich erhielt so gelbrothe, feine, glänzende Nädelchen, die bei 198° schmolzen.

Mit alkoholischer Kalilauge versetzt, färbt sich die alkoholische Lösung dunkelroth violett, eine Färbung, die auf Zusatz von Säuren

wieder verschwindet, wobei der unveränderte Körper anscheinend wieder ausfällt. Auch beim Stehen an der Luft verschwindet die Färbung mit alkoholischem Kali wieder. Beim ganz gelinden Erwärmen mit einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure giebt diese Verbindung eine prachtvolle blaue Färbung.

Analyse:

0.152 g Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 22.2 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 752 mm Druck = 16.68 pCt.

0.205 g derselben Substanz lieferten mit Kupferoxyd verbrannt 0.4546 g Kohlensäure oder 60.48 pCt. Kohlenstoff, 0.0835 g Wasser oder 4.52 pCt. Wasserstoff.

Wäre die Verbindung

$$C_6H_4 < \begin{matrix} NO_2 \\ C.CN \\ N.NHC_6H_5, \end{matrix}$$

so müsste sie enthalten

$$N = 21.04 \text{ pCt.},\ C = 63.16 \text{ pCt.},\ H = 3.76 \text{ pCt.}$$

Die gefundenen Zahlen stimmen aber auf die Verbindung *p*-Nitrobenzoylphenylhydrazin, $C_6H_4 < \begin{matrix} NO_2 \\ CONH.NHC_6H_5 \end{matrix}$.

	Gefunden	Berechnet
N	16.34	16.68 pCt.
C	60.70	60.48 »
H	4.28	4.52 »

Ganz den gleichen Körper erhielt ich aus *p*-Nitrobenzoylchlorid und Phenylhydrazin.

1 Molekül Chlorid wurde in der 10fachen Menge Aether gelöst und unter Abkühlung dazu 3 Moleküle Phenylhydrazin gefügt. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden gut abgesogen, mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltene Verbindung erwies sich in Bezug auf Farbe, Aussehen, Schmelzpunkt, Färbung mit alkoholischem Kali u. s. w. mit der vorher erwähnten als vollkommen identisch.

Versetzt man das *p*-Nitrobenzoylcyanid mit einer wässrigen Lösung von Natriumacetat, so entsteht eine rothe Färbung, aber eine Entwicklung von Blausäure findet nicht statt.

Diese eigenthümliche Wirkung des Phenylhydrazins trat in gleicher Weise beim Zusammenbringen mit Benzoylcyanid auf. Unter Erwärmung fand eine starke Blausäureentwicklung statt und die erhaltenen schwach gelb gefärbten Krystalle schmolzen bei 169°, zeigten also den Schmelzpunkt des Benzoylphenylhydrazins,

$$C_6H_5.CO.NH.NHC_6H_5.$$

Sie erwiesen sich als identisch mit den aus Benzoylchlorid und Phenylhydrazin erhaltenen.

Diese Beobachtung stimmt völlig überein mit derjenigen von Pechmann's (diese Berichte XXI, 2999), von welcher ich bei Anstellung meiner (schon vor längerer Zeit vorgenommenen) Versuche keine Kenntniss hatte.

Der Perkin'sche Azokörper ist also auf dem von mir eingeschlagenen Wege nicht synthetisch zu erhalten.

Göttingen, im December 1888. Universitätslaboratorium.

---

67. P. Jacobson: Ueber Dehydrothiotoluidin.

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

Seit etwa zwei Jahren kommt unter der Bezeichnung »Primulin« ein gelber Farbstoff in den Handel, welcher besonderen Werth durch die Fähigkeit ungebeizte Baumwolle anzufärben erlangt. Ueber denselben liegt eine Mittheilung seitens seines Entdeckers A. G. Green[1]) vor, in welcher seine Eigenschaften und seine Verwendung beschrieben werden; die Herstellungsweise ist nicht mitgetheilt; bezüglich der Natur des neuen Farbstoffs ist nur angeführt, dass er das Salz einer Amidosulfosäure ist.

Auf Veranlassung der Firma John Dawson, Kirkheaton color works (Kirkheaton near Huddersfield), welcher ich für Beschaffung grösserer Mengen dieses Farbstoffes zu bestem Dank verpflichtet bin, habe ich einige Versuche unternommen um festzustellen, in welche Verbindungsgruppe das Primulin gehört. Das Studium der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und Phosphor lieferte hierüber Aufschluss; in dieser Reaction entsteht eine schön krystallisirende, bei 191° schmelzende Base von der Zusammensetzung $C_{14}H_{12}N_2S$, welche besonders charakterisirt ist durch die prachtvoll blaue Fluorescenz ihrer alkoholischen Lösung und durch die Eigenschaft, aus ihrer Lösung in warmer mässig concentrirter Salzsäure durch Wasser in Gestalt eines gelblich weissen flockigen Niederschlags ausgefällt zu werden.

Hr. Dr. R. Hirsch, Director der genannten Fabrik, machte mich darauf aufmerksam, dass diese Base vielleicht identisch sein möchte mit einem gegen Salzsäure das gleiche Verhalten zeigenden Schwefelderivat des Paratoluidins, welches in dem der Firma Dahl & Co. vor etwa zwei Jahren ertheilten und inzwischen bereits erloschenen

---

[1]) Green, Journ. Soc. Chem. Ind. 1888, VII, 179. Chem. Ztg. Repert. 1888, S. 145.

deutschen Patent No. 35790 [1]) beschrieben wird. Diese Vermuthung hat sich bestätigt; zwar wird in dem citirten Patent für die schwefelhaltige Base der Schmelzpunkt 175°, grüne Fluorescenz der alkoholischen Lösung und auf Grund einer Schwefelbestimmung die Zusammensetzung eines Thiotoluidins, $(C_7H_6NH_2)_2S = C_{14}H_{16}N_2S$ angegeben; allein in dem Schwefelgehalt kann sich offenbar der Mehr- oder Mindergehalt einiger Wasserstoffatome nicht kundgeben, und jene Angaben über Schmelzpunkt und Lösungsfarbe beziehen sich, wie die Nacharbeitung jenes Patentes zeigte, auf ein nicht genügend gereinigtes Product. Aus dem in verdünnter Salzsäure nicht löslichen Theil der nach den Angaben des Dahl'schen Patentes bereiteten Schmelze isolirte ich eine Base von derselben Zusammensetzung $C_{14}H_{12}N_2S$ und denselben Eigenschaften, wie sie der aus Primulin mit Jodwasserstoffsäure erhaltenen Base zukommen.

In dem Dahl'schen Patent ist zur Gewinnung der neuen schwefelhaltigen Base empfohlen, 1 Mol. Schwefel auf 2 Mol. Toluidin wirken zu lassen. Nach der nunmehr ermittelten Formel der Verbindung ist indessen theoretisch zu ihrer Bildung die doppelte Menge Schwefel nothwendig:

$$2\,C_7H_9N + 2\,S_2 = C_{14}H_{12}N_2S + 3\,H_2S.$$

In der That hat sich gezeigt, dass bei Anwendung dieses theoretischen Verhältnisses eine weit reichlichere Ausbeute erzielt wird, wie nach den Angaben jenes Patents. Inzwischen ist übrigens dieses Verhältniss auch in einem englischen Patent (No. 6319) der Elberfelder Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer [2]) zur Gewinnung eines »Dithioparatoluidin« genannten Productes empfohlen worden.

Da die in Rede stehende, von Dahl & Co. Thiotoluidin genannte Base ihrer Zusammensetzung nach sich von einem wirklichen Thiotoluidin $C_{14}H_{16}N_2S$ [3]) durch den Mindergehalt von 4 Wasserstoffatomen unterscheidet, so schlage ich vor sie als »Dehydrothiotoluidin« zu bezeichnen. Zur Beurtheilung ihrer Constitution habe ich vorläufig die folgenden Anhaltspunkte gewonnen.

Schon in dem Dahl'schen Patent ist angegeben, dass die Hälfte des Stickstoffs der Diazotirung zugänglich ist. Diese Beobachtung, welche die Formel der Base in $C_{14}H_{10}NS(NH_2)$ aufzulösen gestattet, kann ich bestätigen. Durch Kochen der Diazoverbindung mit Wasser erhielt ich

---

[1]) Friedländer, Fortschr. d. Theerfarbenfabr. 535.

[2]) Diese Berichte XXI, Ref. 877.

[3]) Ein solches ist bekanntlich von Merz und Weith (Bericht IV, 393) entdeckt und später von Truhlar (Berichte XX, 664) eingehender untersucht worden.

das entsprechende Phenol $C_{14}H_{10}NS(OH)$; in diesem Phenol, das von salpetriger Säure nicht mehr verändert wird, wird nur ein Wasserstoffatom — dasjenige der Hydroxylgruppe — bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid durch die Acetylgruppe ersetzt. Es ist daher nicht anzunehmen, dass das zweite Stickstoffatom und das Schwefelatom noch mit Wasserstoff verbunden sind; ersteres ist vermuthlich nitrilartig, letzteres sulfidartig gebunden. Die Möglichkeit, dass jene Verbindungen mehr als 14 Atome Kohlenstoff im Molekül enthalten, habe ich durch eine Moleculargewichtsbestimmung der Acetylverbindung des Phenols ausgeschlossen, welche die einfachste Formel $C_{14}H_{10}NS(O.CO.CH_3)$ bestätigte.

Diese Thatsachen gestatten noch keinen vollen Einblick in die Atomgruppirung des Dehydrothiotoluidins; ich bin mit weiteren Versuchen zur Aufklärung der Constitution dieser Base, deren Bildung unter den bisher bekannt gewordenen Reactionen des Schwefels auf aromatische Amine meines Wissens keine Analogien besitzt, beschäftigt. Hierüber sowie über die Beziehungen des Dehydrothiotoluidins zum Primulin gedenke ich in einer späteren Mittheilung zu berichten.

Dehydrothiotoluidin aus Primulin.

Je 3 g Primulin wurden mit 1 g rothen Phosphor und 12 g Jodwasserstoffsäure (1.7) auf 190—205° erhitzt. Die Reaction ist in der Regel nach 8—12 Stunden beendigt; man findet dann die Röhren mit schwach bräunlich gefärbten warzenförmig zusammengelagerten Krystallen erfüllt; beim Oeffnen der Röhren entweicht Schwefelwasserstoff. Der Rohrinhalt wird mit viel Wasser verdünnt, wodurch der in der starken Jodwasserstoffsäure noch gelöste Theil der Base gefällt wird. Man filtrirt und zieht den Filterrückstand mit heisser, mässig concentrirter Salzsäure aus; aus der erkalteten salzsauren Lösung wird die Base durch Verdünnen mit Wasser und Neutralisiren mit Ammoniak in weissen Flocken gefällt und nun durch vielfache Krystallisationen aus Alkohol gereinigt. An ganz reiner Base konnten nur etwa 10 pCt. vom angewendeten Farbstoff erhalten werden; doch entsteht dieselbe in bedeutend grösserer Menge.

Ihre Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	69.93	69.77 pCt.
H	5.02	5.29 »
N	11.69	11.36 »
S	13.36	13.44 »
	100.00	99.86 pCt.

Dehydrothiotoluidin aus Paratoluidin.

100 g Paratoluidin und 60 g Schwefel werden im Oelbade 18 Std. auf 180—190°, dann noch 6 Std. auf 200—220° erhitzt; nach dieser Zeit ist die Schwefelwasserstoff-Entwicklung fast vollkommen beendigt, und die Gewichtsabnahme der Schmelze entspricht fast genau dem Verlust, der nach der Gleichung:

$$2\,C_7H_9N + 2\,S_2 = C_{14}H_{12}N_2S + 3\,H_2S$$

durch das Entweichen von Schwefelwasserstoff herbeigeführt werden muss (48 g). Unverändertes Toluidin ist nur noch in so minimaler Quantität vorhanden, dass das Abblasen mit Wasserdämpfen, wie es in dem Dahl'schen Patent empfohlen wird, unnöthig ist; auch von dem bei 103° schmelzenden Thiotoluidin sind nur geringe Mengen in der Schmelze enthalten, dagegen erhebliche Mengen solcher Producte, welche auch in heisser concentrirter Salzsäure nicht löslich sind.

Zur Isolirung des Dehydrothiotoluidins wurde die feingepulverte Schmelze mit heisser Salzsäure vom specifischen Gewicht 1.06 ausgekocht, die salzsaure Lösung mit Wasser gefällt, die Fällung nochmals mit Salzsäure derselben Concentration ausgezogen, wobei noch ein beträchtlicher Rückstand bleibt, und nun die Base aus der salzsauren Lösung durch Verdünnen und Neutralisiren mit Ammoniak gefällt. An dieser Rohbase erhält man 50—60 g; doch ist auch hier die völlige Reinigung durch Krystallisationen aus Alkohol mit so erheblichen Verlusten verknüpft, dass die Ausbeute an ganz reiner Base auf etwa die Hälfte reducirt wird. Die folgenden analytischen Zahlen stellen die Zusammensetzung $C_{14}H_{12}N_2S$ ausser Zweifel:

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
C	69.93	69.53	69.72 pCt.
H	5.02	5.06	5.13 »
N	11.69	11.69	— »
S	13.36	13.72	— »
	100.000	100.00	

Das Dehydrothiotoluidin krystallisirt aus Alkohol in prächtigen glänzenden fast farblosen Nadeln; es schmilzt bei 190—191°. In heissem Alkohol ist es ziemlich leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich; trotzdem krystallisirt es, solange ihm noch geringe Mengen von Verunreinigungen anhaften, nur träge aus der alkoholischen Lösung. In Benzol und Aether ist es mässig löslich; alle diese Lösungen zeigen die schon erwähnte schöne blaue Fluorescenz. — In warmer concentrirter Salzsäure löst sich die Base zu einer orangefarbenen Lösung, aus welcher durch Wasser ein schwachgelblicher Niederschlag abgeschieden wird; beim Neutralisiren mit Ammoniak wird derselbe weiss.

Der durch Wasser abgeschiedene Niederschlag schmilzt unscharf oberhalb 250°, nach der Digestion mit Alkali zeigt er den Schmelzpunkt der Base (191°). Diese Erscheinungen könnten zu der Vermuthung führen, dass aus der Lösung in starker Salzsäure durch Wasser ein Chlorhydrat gefällt wird; indessen enthält der genügend ausgewaschene Niederschlag nur eine ganz winzige Quantität Chlor (0.59 pCt.); dies Verhalten bedarf noch näherer Untersuchung.

Die Identität des auf den beiden Wegen erhaltenen Dehydrothiotoluidins wurde ausser durch die angegebenen Eigenschaften noch dadurch controllirt, dass beide Substanzen in das nun zu beschreibende Phenol übergeführt wurden.

Phenol, $C_{14}H_{10}NS(OH)$.

Das Dehydrothiotoluidin wird in warmer concentrirter Salzsäure gelöst und durch Wasser flockig ausgefällt; nach dem Abkühlen durch Einwerfen von Eisstücken wird die theoretische Menge Natriumnitrit in concentrirter Lösung allmählich zugefügt, wodurch klare Lösung erfolgt. Die Diazolösung wird nun erwärmt bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung, welche bei etwa 80° eintritt; das Phenol scheidet sich hierbei in Form eines aus kleinen Nadeln bestehenden Niederschlags aus und wird durch Lösen in Natronlauge, Ausfällen mit Kohlensäure und Krystallisation aus Alkohol gereinigt. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

	Berechnet	Gefunden
C	69.66	69.48 pCt.
H	4.57	4.77 »
N	5.83	6.03 »
S	13.29	13.64 »

Das Phenol krystallisirt aus Alkohol in hübschen farblosen Nadeln; es schmilzt bei 255—256°. Es ist in Benzol und Aether kaum, in heissem Alkohol ziemlich löslich. Die alkoholische Lösung ist farblos, die Lösung in Alkalien zeigt sehr schöne blaue Fluorescenz.

Die Acetylverbindung des Phenols, $C_{14}H_{10}NS(O.CO.CH_3)$ wurde nach der Liebermann'schen Methode dargestellt, indem 1 Th. des Phenols mit 1 Th. entwässertem Natriumacetat und 5 Th. Essigsäureanhydrid 1 Stunde gekocht wurden. Nach dem Erkalten wurde sie durch Wasser abgeschieden und aus Alkohol krystallisirt.

Die Acetylirung verläuft ganz glatt; die Analysen ergaben:

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
C	67.79	67.63	67.51 pCt.
H	4.60	4.80	4.60 »
S	11.32	11.51	11.57 »
N	4.96	—	5.16 »

Zur ferneren Controlle der Zusammensetzung wurden zwei quantitative Verseifungsversuche angestellt, in denen die Acetylverbindung durch Digestion mit alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade zersetzt, und nach dem Verdünnen mit viel Wasser durch Ansäuern das Phenol gefällt wurde. Letzteres wurde auf einem gewogenen Filter gesammelt und bei 120 — 130° getrocknet. Es wurden die folgenden Resultate erhalten:

Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
85.17	84.14	84.35 pCt.

Eine Diacetylverbindung würde 74.18 pCt. Phenol verlangen. — Die Moleculargewichts-Bestimmung nach Raoult in Eisessig ergab die Zahlen:

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
M	282	307	308

Die Acetylverbindung krystallisirt aus Alkohol in weissen flachen Nadeln, schmilzt bei 131—132°, wird von heissem Alkohol sehr leicht, von Eisessig auch in der Kälte reichlich gelöst. Sie wird sehr leicht verseift; fügt man zu der warmen alkoholischen Lösung einen Tropfen Natronlauge, so tritt sofort die Fluorescenz des regenerirten Phenols auf. — Um zu prüfen, ob diese Monoacetylverbindung das Endproduct der Acetylirung sei, erhitzte ich eine Probe derselben mit Essigsäureanhydrid mehrere Stunden auf 190—200°. Es trat keine Veränderung ein.

Göttingen, Universitäts-Laboratorium.

---

68. R. Hirsch: Ueber Diphenoläther und Dinitrodiphenoläther.

(Eingegangen am 5. Februar.)

Im Anschluss an zwei Publicationen[1]) will ich einige Verbindungen des Diphenols beschreiben, welche ich bereits vor einiger Zeit dargestellt habe.

Diphenol.

Diphenol wird leicht durch Zersetzung der stark schwefelsauren Lösung seiner Diazoverbindung erhalten. 50 g Benzidin werden in 60 ccm Salzsäure und einem Liter Wasser gelöst, die Lösung auf 5 L. verdünnt und mit 200 g Schwefelsäure versetzt. Bei allmählicher Zu-

[1]) Kunze, diese Berichte XXI, 3331 und Schütz, diese Berichte XXI, 3530.

gabe von 37 g Nitrit, gelöst in der 5 fachen Menge Wasser, löst sich das ausgeschiedene Benzidinsulfat auf; die klare Flüssigkeit wird durch eingeleiteten Dampf zum Sieden gebracht. Nach 20 Minuten ist die Zersetzung der Diazoverbindung vollständig; wird die siedende Lösung heiss filtrirt, so krystallisirt reines Diphenol beim Erkalten aus. Auf dem Filter bleibt weniger reines Diphenol und wenig Harz. Ausbeute 40—42 g.

Diphenoläthyläther.

20 g Diphenol, 12 g Kali, 35 g Jodäthyl, 150 g Alkohol werden zwei Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die Bildung des Aethers erfolgt ganz glatt. Ein grosser Theil scheidet sich bereits während des Kochens in graugelben, kurzen Nadeln ab. Der Aether ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, nicht leicht in heissem Alkohol; ein gutes Lösungsmittel ist Eisessig, aus welchem er in Nadeln vom Schmelzpunkt 174—176° erhalten wird.

Dinitrodiphenoläthyläther.

10 g recht fein gepulverter Diphenoläthyläther wird in 30 g Eisessig aufgeschlämmt und mit 8 g Salpetersäure von 75 pCt. NO_3H, gelöst in 10 g Eisessig, versetzt. Nach 3 Stunden ist die Nitrirung vollständig; das abgesaugte und durch Waschen mit Alkohol gereinigte Nitroproduct lässt sich aus sehr viel Alkohol, besser aus Eisessig krystallisiren. Es schmilzt bei 192—193° und wird durch mehrstündiges Kochen mit alkoholischem Kali in Dinitrodiphenol verwandelt, identisch mit dem durch Nitrirung von Diphenol in Eisessig erhaltenen.

Das diesem Dinitrodiphenoläther entsprechende

Dianisidin

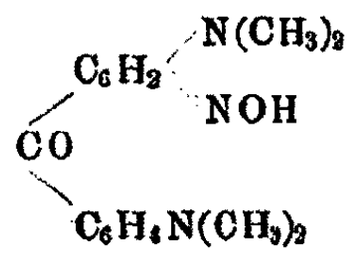
konnte ich durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in wässriger oder alkoholischer Lösung nicht erhalten, da der Nitrokörper in beiden Agentien zu unlöslich ist. Dagegen genügte folgendes Verfahren dem Zwecke des Versuchs: Dinitrodiphenoläther (1 g) wird in der 10 fachen Menge Eisessig unter Zugabe eines Cubikcentimeters Salzsäure mit Zinn so lange gekocht, bis Lösung eintritt, dann nach Zugabe von 5 ccm Salzsäure der grösste Theil der Essigsäure verdampft, das gelöste Zinn durch Einlegen einiger Zinkgraupen gefällt und die erhaltene Lösung mit salpetrigsaurem Natron diazotirt. Die Diazoverbindung reagirt auf Naphtol- und Naphtylaminsulfosäuren; die entstehenden Farbstoffe zeigen eine nur geringe Verwandtschaft zur Baumwollenfaser.

Kirkbeaton near Huddersfield.

69. Ernst Bischoff: Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Tetramethyldiamidobenzophenon und diesem analoge Körper.

(Eingegangen am 6. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit [1]) berichtete ich über die Einwirkung von salpetriger Säure auf das Michler'sche Keton. Ich fand, dass hierbei ein Körper von der Zusammensetzung eines Nitrosoderivates [2])



gebildet wird.

Die Bildung dieses Körpers ist in hohem Grade auffallend. Wie man weiss, reagirt salpetrige Säure, welche das Dimethylanilin mit grösster Leichtigkeit in sein Nitrosoderivat überführt, nicht auf das analoge *p*-Toluidinderivat; hieraus wurde mit Recht geschlossen, dass zum Zustandekommen einer derartigen Nitrosoverbindung die Parastellung frei sein müsse. Im vorliegenden Falle ist dieselbe aber besetzt; auch ist das Verhalten der entstandenen Substanz ein durchaus unerwartetes, indem dieselbe bei Reduction ganz glatt in Ammoniak und das Michler'sche Keton zurückverwandelt wird, also den Stickstoff in viel lockererer Bindung enthält als das Nitrosodimethylanilin, welches ja glatt zu seinem Amidoderivat reducirt wird. Ich wurde daher zu der Vermuthung geführt, dass die Functionen der negativen Carbonylgruppe in diesem Falle andere seien als die der indifferenten Methylgruppe, dass die Carbonylgruppe die Bildung eines Nitrosoderivates ermögliche und zugleich die Abspaltung der Nitrosogruppe erleichtere.

Bevor ich zur näheren Prüfung dieser Frage übergehe, mögen hier noch als Nachtrag zu meiner früheren Mittheilung über die Einwirkung von salpetriger Säure auf das Michler'sche Keton einige Salze der bei dieser Reaction erhaltenen Verbindung und ebenso das Phenylhydrazon derselben erwähnt sein.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 2452.

[2]) Die im Folgenden zu beschreibenden Körper nenne ich Nitrosoverbindungen, während es ja allerdings wahrscheinlich ist, dass dieselben, wie alle bisher bekannten Nitrosokörper, nicht die Gruppe $-N=O$, sondern vielmehr $=N-OH$ enthalten.

Pikrat des Nitrosoketons, $C_{17}H_{19}N_3O_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$,

wurde erhalten durch Vermischen der alkoholischen Lösung der Nitrosoverbindung mit der gleichfalls alkoholischen Lösung der berechneten Menge Pikrinsäure. Die gelbe Lösung der Nitrosoverbindung färbte sich auf Zusatz von Pikrinsäurelösung sofort orangeroth und nach kurzer Zeit schied sich das Pikrat in Form von feinen, orangerothen Nadeln aus, welche den Schmelzpunkt 150—152° zeigten.

Stickstoffgehalt des über Schwefelsäure getrockneten Pikrats.

0.2038 g gaben bei 763 mm Druck und 14° C. Temperatur 27.9 ccm Stickstoff, entsprechend 16.16 pCt.

	Berechnet für $C_{17}H_{19}N_3O_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$	Gefunden
N	15.96	16.16 pCt.

Unlöslich in kaltem, wenig löslich in heissem Wasser, löst sich das Pikrat leicht in warmem Alkohol.

Hydrochlorat, $C_{17}H_{19}N_3O_2 . 2HCl$.

Beim Einleiten von trocknem Salzsäuregas in die Benzollösung des Nitrosokörpers schied sich ein weisser käsiger Niederschlag aus, an der Luft wenig beständig. Derselbe wurde schnell abgesaugt, mit etwas Aether gewaschen und im Exsiccator getrocknet.

Eine Chlorbestimmung wurde in der Weise ausgeführt, dass ich eine abgewogene Menge des über Schwefelsäure getrockneten Salzes in Wasser goss, wodurch sich das Hydrochlorat zersetzte und das Nitrosoketon abschied; zur vollständigen Zersetzung kochte ich nach Zusatz von etwas reiner Soda nochmals auf, sammelte das abgeschiedene Nitrosoketon auf einem gewogenen Filter und fällte aus dem Filtrat das Chlor als Chlorsilber.

0.2334 g Hydrochlorat gaben 0.1844 g Chlorsilber, entsprechend 19.54 pCt. Chlor; dieselbe Menge gab 0.1872 g Keton, entsprechend 80.24 pCt.

Ber. für $C_{17}H_{19}N_3O_2 . 2HCl$		Gefunden
Keton	80.27	80.24 pCt.
Chlor	19.73	19.54 »

Ein Quecksilberdoppelsalz entsteht durch Erhitzen der Lösung des Nitrosoketons in verdünnter Salzsäure mit einer Quecksilberchloridlösung. Das Doppelsalz fällt als ein schön weisser, körnig krystallinischer Niederschlag aus.

Das Phenylhydrazon des Nitrosoketons wurde aus dem Nitrosoketon in der üblichen Weise erhalten; es bildet aus heissem Alkohol krystallisirt feine, ziegelrothe Nadeln vom Schmelzpunkt 148° C.

In Wasser unlöslich, löst es sich mit schön rother Farbe in heissem Alkohol, in Benzol mit goldgelber, in Salzsäure mit orangerother Farbe.

0.1043 g gaben 15.8 ccm feuchten Stickstoff, gemessen bei 14° C. und 760 mm Druck.

Ber. für $C_{23}H_{25}N_5O_3$		Gefunden
N	18.03	17.82 pCt.

Ich wende mich nun zur Beschreibung der Versuche, die ich angestellt habe, um die Eingangs genannte Hypothese zu prüfen.

Wenn in der That die Natur der Carbonylgruppe die Ursache davon ist, dass in den Körper eine Nitrosogruppe trotz besetzter Parastellung eintreten kann, und so locker gebunden wird, dass sie durch Reduction als Ammoniak wieder abgespalten wird, so müsste diese Erscheinung nicht auf das Michler'sche Keton beschränkt bleiben, sondern sich bei anderen Carbonylderivaten, welche die Gruppe $-CO-C_6H_4N<\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix}$ enthalten, wiederholen. Um diese Vermuthung zu prüfen, habe ich zunächst mit dem von O. Fischer entdeckten Dimethylamidobenzophenon

$$C_6H_5 . CO . C_6H_4N(CH_3)_2$$

gearbeitet.

Verhalten des Dimethylamidobenzophenons gegen salpetrige Säure.

Wie ich gefunden habe, verhält sich bei der Einwirkung von salpetriger Säure das Dimethylamidobenzophenon analog dem Michler-schen Keton. Auch hier resultirte eine neue Verbindung, die sich nach der Analyse als Nitrosoproduct obigen Ketons erwies und in schöner Weise die Liebermann'sche Reaction zeigte.

Das nach O. Fischer's Methode aus Benzoësäure und Dimethylanilin dargestellte Dimethylamidobenzophenon behandelte ich in derselben Weise wie das Michler'sche Keton mit salpetriger Säure.

7 g des flüssigen bei 330—340° C. siedenden Ketons wurden in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt und unter guter Abkühlung mit 2.15 g Natriumnitrit versetzt. Nach Zusatz von verdünnter Sodalösung schied sich ein dunkles Oel ab, welches in Aether aufgenommen, mit Thierkohle behandelt wurde. Nach Verdunsten des Aethers erhielt ich die neue Verbindung als ein röthlich-gelbes Oel, welches sehr schön die bekannte Nitrosoreaction gab.

Das Nitrosoketon hat basische Eigenschaften, bildet aber ein nur wenig beständiges salzsaures Salz.

Leider ist es auch nach wochenlangem Stehen nicht fest geworden.

Ebenso wie bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Tetramethyldiamidobenzophenon trat auch bei dieser Reaction nur ein Stickstoffatom in das Keton ein, welche Thatsache durch zwei Stickstoffbestimmungen festgestellt wurde.

Analyse:

I. 0.1781 g gaben 15.2 ccm feuchten Stickstoff, gemessen bei 19° C. und 750 mm Druck.:

II. 0.2340 g gaben bei 750 mm Druck und 21° C. 20.7 ccm Stickstoff.

Ber. für $CO\begin{cases} C_6H_2\begin{cases} N(CH_3)_2 \\ N.OH \end{cases} \\ C_6H_5 \end{cases}$

		Gefunden I.	Gefunden II.
N	10.9	9.67	9.93 pCt.

Die Differenz des theoretischen Stickstoffgehaltes mit den beiden gefundenen Werthen muss jedenfalls auf die nicht völlige Reinheit des Nitrosoketons zurückgeführt werden, da dasselbe, als ein dickes, nicht flüchtiges und nicht krystallisirbares Oel, auf keine Weise gereinigt werden konnte.

Die Reduction des Nitrosodimethylamidobenzophenons

ergab glatt das Ausgangsproduct, Dimethylamidobenzophenon, zurück.

Das in concentrirter Salzsäure unlösliche Zinnsalz liess bei Behandlung mit Wasser alles Zinn in Lösung gehen und schied ein Oel ab, welches sich als identisch mit dem Fischer'schen Dimethylamidobenzophenon erwies. Der Siedepunkt stimmte mit dem oben angegebenen überein, und die Analyse ergab:

0.1576 g gaben bei 749 mm Druck und 18° C. 8.8 ccm feuchten Stickstoff.

Ber. für $CO\begin{cases} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_5 \end{cases}$

		Gefunden
N	6.22	6.35 pCt.

Zur näheren Prüfung der Frage, ob wirklich die Besetzung der Parastellung in tertiären aromatischen Aminen durch die Carbonylgruppe bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf dieselben die Bildung von Nitrosoverbindungen ermögliche, unterwarf ich ferner die

p-Dimethylamidobenzoësäure und deren Methyläther

der Einwirkung von salpetriger Säure.

In beiden Fällen erhielt ich schön krystallisirende Verbindungen, die sich wie die beiden aus den Ketonen erhaltenen als Nitrosoverbindungen erwiesen.

Ehe ich zur Charakterisirung dieser beiden Versuche und der erhaltenen Verbindungen übergehe, möge hier noch eine neue Methode zur

Darstellung der *p*-Dimethylamidobenzoësäure

Platz finden.

Michler beschreibt in diesen Berichten [1]) eine Methode zur Darstellung dieser Säure aus Phosgen, $COCl_2$, und Dimethylanilin. Da diese Methode mit Schwierigkeiten verbunden ist, so suchte ich nach einem bequemeren Wege und fand einen solchen in der Einwirkung von Natronkalk auf das Michler'sche Keton, welches dabei nach folgender Gleichung zersetzt wird:

$$C{=}O\begin{matrix}\diagup C_6H_4N(CH_3)_2\\ \diagdown C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix} + HOH = C_6H_5 . N(CH_3)_2 + \begin{matrix}COOH\\ |\\ C_6H_4 . N(CH_3)_2\end{matrix}$$

Tetramethyldiamidobenzophenon wurde mit der zwei- bis dreifachen Menge fein gepulverten Natronkalks gemischt und im geschlossenen Rohr zwei Stunden lang auf ungefähr 340° C. erhitzt.

Nach Entfernung des entstandenen Dimethylanilins wurde die graue Mischung mit heissem Wasser ausgezogen, der Auszug eingeengt und hieraus durch Zusatz von verdünnter Essigsäure die gebildete *p*-Dimethylamidobenzoësäure ausgefällt. Aus heissem verdünnten Alkohol krystallisirt sie, wie Michler bereits mitgetheilt, in charakteristischen kurzen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 234° C.

Sie ist als Amidosäure löslich in Säuren und Alkali, fällt aber auf Zusatz von verdünnter Essigsäure aus ihren alkalischen Lösungen wieder aus.

Um das Arbeiten im geschlossenen Rohre zu umgehen, versuchte ich das Tetramethyldiamidobenzophenon, mit fein gepulvertem Natronkalk gemischt, aus einer Retorte zu destilliren und erhielt hier ebenso wie nach obigem Verfahren die Säure. Allerdings ist die Ausbeute etwas geringer, das Arbeiten aber so viel bequemer, dass ich mir die Säure zu meinen späteren Versuchen ausschliesslich nach diesem Verfahren darstellte, wobei ich folgendermaassen operirte.

Aus einer untubulirten Retorte wurde Tetramethyldiamidobenzophenon, mit der zwei- bis dreifachen Menge feingepulverten Natronkalks innig gemischt, destillirt, bis kein Dimethylanilin mehr überging. Der Retortenrückstand wurde mit heissem Wasser ausgezogen, der Auszug eingeengt und aus demselben die entstandene *p*-Dimethylamidobenzoësäure durch verdünnte Essigsäure ausgefällt.

Nach einmaligem Umkrystallisiren erhält man sie in den charakteristischen Nadeln vom Schmelzpunkt 234° C.

Erwähnt sei noch das schöne in gelblichen Blättchen krystallisirende Calciumsalz der Säure, welche aus dem eingeengten wässerigen Auszug des bei der Destillation von Keton mit Natronkalk bleibenden Rückstandes beim Erkalten ausfiel.

---

[1]) Diese Berichte IX, 400.

Die Einwirkung von salpetriger Säure auf *p*-Dimethylamidobenzoësäure

wurde in derselben Weise wie bei den früher beschriebenen Versuchen vorgenommen.

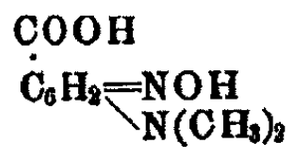
Die Säure wurde in concentrirter Salzsäure gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt und mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt.

Auf Zusatz von Soda fällt aus der salzsauren Lösung in gelben Flocken eine neue Verbindung aus, die basische und schwachsaure Eigenschaften besitzt; sie bildet, aus warmem Alkohol krystallisirt schöne gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 224° C., ist in Benzol, Chloroform, Ligroïn und warmem Alkohol gut löslich, weniger dagegen in Aether.

Mit Pikrinsäure bildet die neue Verbindung ein in gelben Nadeln krystallisirendes Salz, mit trocknem Salzsäuregas behandelt ein an der Luft beständiges Hydrochlorat.

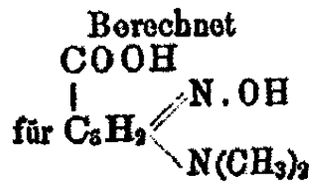
Das oxalsaure Salz, erhalten durch Vermischen der alkoholischen Lösungen der Nitrososäure und Oxalsäure, schmilzt bei 178—181° C.

Eine Stickstoffbestimmung des trocknen Nitrosokörpers ergab folgendes Resultat, welches zu der Formel



führte.

0.1947 g gaben bei 751 mm Druck und 13° C., 24.3 ccm feuchten Stickstoff.

	Berechnet für 	Gefunden
N	14.44	14.56 pCt.

Pikrat, $C_9H_{10}N_2O_3 . C_6H_2(NO_2)_3 . OH$,

derbe gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 168° C.

0.0990 g gaben bei 757 mm Druck und 16° C., 13.2 ccm Stickstoff, entsprechend 15.5 pCt.

	Berechnet für obige Formel	Gefunden
N	16.05	15.5 pCt.

Hydrochlorat, $C_9H_{10}N_2O_3 . HCl$.

In die ätherische Lösung der Nitrososäure wurde trocknes Salzsäuregas eingeleitet, das salzsaure Salz schied sich sofort in Gestalt von feinen, weissen, an der Luft ziemlich beständigen Nadeln ab.

Chlorgehalt des schwefelsäuretrocknen Hydrochlorats:

0.1018 g Hydrochlorat gaben 0.0620 g Chlorsilber, entprechend 15.02 pCt. Chlor.

	Ber. für $C_9H_{10}N_2O_3 . HCl$	Gefunden
Cl	15.20	15.02 pCt.

Mit Platin- und Quecksilberchloridlösung bildet die Nitrososäure ebenfalls Salze.

Gegen

Zinnchlorür und Salzsäure

verhält sich die Nitrososäure analog den aus Tetramethyldiamido- und Dimethylamidobenzophenon erhaltenen Nitrosoverbindungen.

Die Säure wurde mit der berechneten Menge Zinnchlorür gemischt und unter Erwärmen auf dem Wasserbade mit concentrirter Salzsäure versetzt.

Man erhält so eine klare Lösung, und nach einiger Zeit scheidet sich daraus in prismatischen Nadeln das Zinndoppelsalz des Reductionsproducts aus.

Aus der wässrigen Lösung wurde mit Schwefelwasserstoff das Zinn ausgefällt und durch Versetzen des eingedampften Filtrats mit Natriumacetatlösung das Reductionsproduct ausgeschieden, welches sich als reine *p*-Dimethylamidobenzoësäure erwies; es war löslich in Säure und Alkali, fiel auf Zusatz von verdünnter Essigsäure aus seinen alkalischen Lösungen wieder aus und zeigte nach einmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 233° C. Analyse:

I. 0.1874 g gaben bei 751 mm Druck und 13° C. 13.7 ccm Stickstoff.
II. 0.1542 g gaben bei 751 mm und 14° C. 11.4 ccm Stickstoff.

	Berechnet für $C_9H_{11}NO_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
N	8.48	8.53	8.59 pCt.

Den Methyläther der *p*-Dimethylamidobenzoësäure

erhält man leicht durch 6—7stündiges Erhitzen der Säure mit etwas mehr als der berechneten Menge Methylalkohol und concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade. Um ihn aus der sauren Lösung abzuscheiden, übersättigte ich dieselbe mit Alkali, wodurch der Aether in farblosen Flocken ausfiel. Es krystallisirt aus heissem Alkohol in weissen, silberglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 102° C., löst sich leicht in Benzol, Aether und Chloroform, weniger leicht in verdünntem Alkohol. In Alkali ist er unlöslich.

Elementaranalyse:

I. 0.1536 g ergaben 0.3786 g Kohlensäure und 0.1036 g Wasser.
II. 0.0995 g gaben bei 736 mm Druck und 16° C. 7 ccm feuchten Stickstoff.

	Ber. für $\overset{COOCH_3}{\underset{C_6H_4N(CH_3)_2}{\cdot}}$	Gefunden
C	67.04	67.18 pCt.
H	7.26	7.42 »
N	7.82	7.92 »

Das Verhalten des Aethers gegen salpetrige Säure ist das der Säure. Es entsteht bei dieser Reaction ein Nitrosoderivat, das aus Alkohol in goldgelben Blättchen krystallisirend bei 101° C. schmilzt, in Wasser nicht, in Aether und warmem verdünnten Alkohol leicht löslich ist. Der Körper krystallisirt mit $6^1/_2$ Molekülen Wasser.

0.1630 g über Schwefelsäure getrockneter Substanz verloren nach längerem Erhitzen auf dem Wasserbade 0.0586 g Wasser, entsprechend 35,95 pCt.

Das Resultat der Analysen führte zu der Formel:

$$\begin{array}{l} COOCH_3 \\ \cdot \\ C_6H_2 - N(CH_3)_2 + 6^1/_2 H_2O. \\ \quad\quad \diagdown N.OH \end{array}$$

I. 0.1542 g gaben 0.2076 g Kohlensäure und 0.1098 g Wasser.

II. 0.1436 g gaben bei 753 mm Druck und 13° C. 10.6 ccm feuchten Stickstoff.

III. 0.1064 g gaben bei 744 mm Druck und 12° C. 7.9 ccm feuchten Stickstoff.

IV. 0.1694 g gaben bei 761 mm Druck und 12° C. 12.2 ccm feuchten Stickstoff.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	36.92	36.71	—	—	—	pCt.
H	7.69	7.91	—	—	—	»
N	8.61	8.64	8.62	8.56	—	»
H_2O	36.00	—	—	—	35.95	»

Der Körper ist charakterisirt als ein Nitrosoproduct, er giebt sehr schön die Liebermann'sche Reaction, hat basische Eigenschaften, bildet ein in gelben Nadeln krystallisirendes Pikrat, ein schönes salzsaures Salz und eine Platindoppelverbindung.

Das Hydrochlorat, $C_{10}H_{12}N_2O_3 . HCl$,

wird erhalten durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas in die Lösung des Aethers in Benzol; die goldgelbgefärbte Benzollösung wurde sehr bald durch die Salzsäure entfärbt und nach einiger Zeit fiel das salzsaure Salz in weissen, kurzen Nadeln aus. Analyse:

0.1644 g Hydrochlorat gaben 0.0999 g Chlorsilber, entsprechend 14.9 pCt. Chlor.

	Ber. für $C_{10}H_{12}N_2O_3 . HCl$	Gefunden
Cl	14.52	14.9 pCt.

Pikrat, $C_{10}H_{12}N_2O_3 . C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Beim Zusammengiessen der alkoholischen Lösungen des Nitrosoäthers und Pikrinsäure scheidet sich das Pikrat in feinen, goldgelben, zu Warzen vereinigten Nadeln aus; es ist leicht löslich in warmem Alkohol, unlöslich in Wasser. Analyse:

0.1206 g Pikrat gaben bei 760 mm Druck und 14° C. 16.8 ccm feuchten Stickstoff.

Ber. für $C_{10}H_{12}N_2O_3 . C_6H_2(NO_2)_3OH$		Gefunden
N	16.01	15.99 pCt.

Verseifung des Nitrosoäthers.

1 g Aether, 0.25 g Aetzkali wurden in alkoholischer Lösung eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Durch Ansäuern mit verdünnter Essigsäure fällt als Verseifungsproduct die Nitroso-*p*-dimethylamidobenzoësäure in feinen, gelben Blättchen aus, deren Schmelzpunkt nach einmaligem Umkrystallisiren bei 224° C. liegt.

Das Product der Verseifung giebt in schöner Weise wie die von mir untersuchte Nitroso-*p*-dimethylamidobenzoësäure die Nitrosoreaction.

Somit war durch die Behandlung des *p*-Dimethylamidobenzoësäuremethyläthers mit salpetriger Säure ebenfalls eine Nitrosoverbindung entstanden, die, als Aether, durch Verseifung in die entsprechende Säure überging und sich, was die Abspaltung der Nitrosogruppe betrifft, gegen Zinnchlorür und Salzsäure ebenso wie die früher von mir dargestellten Nitrosoverbindungen verhält.

Reduction des Nitroso-*p*-dimethylamidobenzoësäuremethyläthers.

0.6 g Nitrosoäther, 1.5 g Zinnchlorür und 2 g concentrirte Salzsäure wurden etwa 25—30 Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt. Nach einiger Zeit krystallisirte die Zinndoppelverbindung in äusserst feinen Nadeln aus. Dieselbe wurde abgesaugt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Nach dem Ausfällen des Zinns wurde das Filtrat eingeengt und das salzsaure Salz des Reductionsproductes mit Natriumacetat behandelt.

Es fällt dadurch in kleinen, farblosen Nadeln die *p*-Dimethylamidobenzoësäure mit dem Schmelzpunkt 233° C. aus.

Bei gleichzeitiger Verseifung des Aethers war also hier die Abspaltung der Nitrosogruppe eingetreten.

Aus den bei dieser Untersuchung gewonnenen Thatsachen glaube ich mit Recht den Schluss ziehen zu dürfen, dass in tertiären aromatischen Aminen die Functionen von in der *p*-Stellung befindlichen negativen Gruppen bezüglich des Eintritts der Nitrosogruppe andere

sind als die der indifferenten Methylgruppe in dem *p*-Dimethyltoluidin, und dass sich in diesem Falle recht wohl Nitrosoverbindungen bilden.

Zum Schlusse dieser Arbeit sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Geh. Reg.-Rath Professor V. Meyer für den mir gütigst gewährten Beistand auch an dieser Stelle aufrichtigen Dank auszusprechen.

Göttingen. Universitäts-Laboratorium.

---

70. Ernst Bischoff: Einige Derivate des Desoxybenzoïns.

(Eingegangen am 6. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die ersten Versuche über die negative Natur der Phenylgruppe stellten V. Meyer und L. Oelkers im hiesigen Laboratorium mit dem Desoxybenzoïn an, und es zeigte sich, dass das Desoxybenzoïn bezüglich der Substituirbarkeit des einen Wasserstoffatoms der Methylengruppe die Reactionsfähigkeit des Acetessig- und Malonsäureesters vollkommen theilt.

Es gelang leicht die Darstellung von Methyl-, Aethyl-, Butyl- und Benzyldesoxybenzoïn, welche ebenso leicht und nach denselben Methoden erhalten werden wie die homologen Acetessig- und Malonsäureester. Auf Veranlassung des Hrn. Geheimerath V. Meyer liess ich einige höher moleculare Halogenalkyle auf Desoxybenzoïn einwirken und erhielt so Normal- und Isopropyl-, Hexyl- und Octyldesoxybenzoïn, welche schön krystallisirende Körper sind und ebenso charakteristische Hydroxylaminderivate liefern.

In folgendem mögen dieselben kurz erwähnt sein.

Normalpropyldesoxybenzoïn,

erhalten aus Natriumdesoxybenzoïn und Normalpropylbromid, wurde erst nach sehr langer Zeit fest und krystallisirte dann aus Alkohol in äusserst feinen, filzigen Nadeln.

Schmelzpunkt 33° C.

Der Siedepunkt liegt bei 328—331° C. corr.

Das Hydroxylaminderivat

schmilzt bei 100° C. und krystallisirt aus Alkohol in breiten weissen Nadeln.

Stickstoffbestimmung:

0.2103 g gaben bei 741 mm Druck und 12° C. 10.8 ccm Stickstoff.

	Ber. für $C_6H_5—CH(C_3H_7)—C(N.OH)—C_6H_5$	Gefunden
N	5.53	5.94 pCt.

Isopropyldesoxybenzoïn.

Schmelzpunkt 48° C.
Siedepunkt 324—326° C. corr.
Elementaranalyse:
0.2200 g ergaben 0.6901 g Kohlensäure und 0.1498 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	85.71	85.50 pCt.
H	7.56	7.56 »

Das Hydroxylaminderivat

krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, die bei 69—70° C. schmelzen.
0.1696 g gaben bei 746 mm Druck und 10° C. 8.2 ccm feuchten Stickstoff.

	Berechnet	Gefunden
N	5.53	5.68 pCt.

Phenylhydrazon,

in üblicher Weise dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in feinen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 72° C., färbt sich beim Aufbewahren an der Luft sehr bald braun und geht in eine harzige Masse über.

Hexyldesoxybenzoïn

krystallisirt aus Alkohol in Nadeln oder Blättchen.
Schmelzpunkt 59° C.
Siedepunkt 344—346° C. corr.
Elementaranalyse:
0.1728 g gaben 0.5426 g Kohlensäure und 0.1342 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	85.71	85.67 pCt.
H	8.57	8.63 »

Acetoxim,

feine Nadeln vom Schmelzpunkt 89° C.
0.2548 g Oxim gaben bei 754 mm Druck und 13° C. 10.4 ccm feuchten Stickstoff.

	Ber. für $C_6H_5—CH(C_6H_{13})—C(N.OH)—C_6H_5$	Gefunden
N	4.74	4.78 pCt.

Octyldesoxybenzoïn.

Schmelzpunkt 61° C.
Siedepunkt 350—355° C. corr.
Elementaranalyse:
0.2105 g ergaben 0.6603 g Kohlensäure und 0.1737 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	85.71	85.51 pCt.
H	9.08	9.12 »

Acetoxim,

seidenglänzende äusserst feine lange Nadeln.
Schmelzpunkt 101° C.
Stickstoffbestimmung:
0.2471 g gaben bei 752 mm Druck und 15° C. 8.8 ccm feuchten Stickstoff.

Ber. für $C_6H_5—CH(C_8H_{17})—C(N.OH)—C_6H_5$		Gefunden
N	4.02	4.13 pCt.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

---

71. Ludwig Limpach: Zur Kenntniss des *m*-Amido-*p*-kresolmethyläthers.

(Eingegangen am 12. Februar.)

Den *m*-Amido-*p*-kresolmethyläther haben zuerst A. W. Hofmann und W. v. Miller[1]) durch Nitriren von *p*-Kresol, Methyliren der Hydroxylgruppe und darauffolgende Reduction dargestellt, und für denselben die Orthostellung der Amid- zur Methoxylgruppe dadurch bewiesen, dass sie das zugehörige Amido-*p*-kresol durch Destillation mit ameisensaurem Natron in eine Methenylverbindung überführten. Da ich bei Wiederholung dieser Versuche für den so dargestellten Amidoparakresolmethyläther der Schmelzpunkt nicht wie Hofmann und v. Miller bei 36—38°, sondern bei 51.5° fand, so schien es mir wünschenswerth, sowohl diese Verbindung etwas genauer zu untersuchen, als auch die Stellung der Amidgruppe noch auf eine andere Weise, z. B. durch Ueberführung in die zugehörige Oxytoluylsäure, festzustellen. Der Verlauf der Untersuchung hat die von Hofmann

---

[1]) Diese Berichte XIV, 573.

und v. Miller bezüglich der Stellung gezogenen Schlüsse vollständig bestätigt. Bezüglich des Schmelzpunktes des Amidoparakresolmethyläthers muss ich den von mir gefundenen für den richtigen halten.

Der *m*-Amido-*p*-kresolmethyläther,
$C_6H_3(CH_3)(OCH_3)(NH_2) = 1:4:3$,

ist in Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich, schwerer löst er sich in heissem Wasser, aus welchem er sich beim Erkalten als weisse Krystallmasse abscheidet; mit Wasserdämpfen ist er flüchtig. Der Siedepunkt liegt bei 235° (uncorr.), der Schmelzpunkt bei 51.5°.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{11}NO$
C	70.06	70.07 pCt.
H	8.34	8.02 »
N	10.51	10.21 »

Salzsaurer *m*-Amido-*p*-kresolmethyläther,
$C_6H_3(CH_3)(OCH_3)(NH_2HCl) + H_2O$,

ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt daraus in langen Prismen, welche dem rhombischen System angehören. Löst man eine grössere Quantität Base in ziemlich concentrirter Salzsäure, so erhält man grosse Krystalle, die oft einen Durchmesser von 3—4 cm haben. Die Krystalle enthalten ein Molekül Krystallwasser, das sie bei 80—90° verlieren.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{11}NOHCl + H_2O$
H_2O	9.58	9.40 pCt.

Die bei 90° getrocknete Substanz ergab bei der Analyse folgende Werthe:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{11}NOHCl$
Cl	20.29	20.46 pCt.

Acetamido-*p*-kresolmethyläther, $C_6H_3(CH_3)(OCH_3)(NHC_2H_3O)$,

wurde durch Kochen der Base mit Eisessig erhalten. Aus der essigsauren Lösung fällt er auf Zusatz von Wasser in Blättchen aus, die bei 110° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{13}NO_2$
N	8.04	7.82 pCt.

Formamido-*p*-kresolmethyläther, $C_6H_3(CH_3)(OCH_3)(NHCHO)$,

wurde durch Kochen der Base mit Ameisensäure erhalten. Er krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Prismen, die bei 86° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{11}NO_2$
N	8.54	8.48 pCt.

Chlor-*p*-kresolmethyläther, $C_6H_3(CH_3)(OCH_3)(Cl) = 1:4:3$, nach Sandmeyer's Methode durch Ersatz der Amidgruppe mittelst Chlor erhalten.

Zu seiner Darstellung werden 5 g Amidomethylkresoläther mit 15 g concentrirter Salzsäure zu einem Brei verrieben und zu der gut gekühlten Mischung 2.5 g Natriumnitrit gegeben. Alsdann wird filtrirt und das Filtrat in eine salzsaure Lösung von Kupferchlorür gegossen. Nach Zusatz von Wasser und Erwärmen findet die Umsetzung unter Entwicklung von Stickstoff statt. Der gebildete Chlor-*p*-kresolmethyläther wird hierauf mit Wasserdämpfen überdestillirt und behufs Reinigung fractionirt. Der Chlor-*p*-kresolmethyläther ist ein gelbes Oel, welches bei 210° (uncorr.) unzersetzt siedet. Es ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol.

	Gefunden	Ber. für C_8H_9OCl
C	61.59	61.34 pCt.
H	5.81	5.75 »
Cl	22.51	22.68 »

Oxy-*p*-kresolmethyläther (Isokreosol),
$C_6H_3(CH_3)(OCH_3)(OH) = 1:4:3$.

Schwefelsaurer Amido-*p*-kresolmethyläther wurde mit der berechneten Menge Natriumnitrit diazotirt; das Reactionsproduct mit Kalilauge bis zur alkalischen Reaction versetzt und hierauf bis zur angehenden Siedetemperatur durch Einleiten eines Dampfstromes erhitzt. Man lässt erkalten, säuert wieder mit Schwefelsäure an und treibt das gebildete Isokreosol mit Wasserdämpfen über. Eine Eigenthümlichkeit des Diazo-*p*-kresolmethyläthers besteht darin, dass er sich durch Kochen mit Wasser fast gar nicht zersetzt. Auch obiger Weg führt nur zu einer schlechten Ausbeute, da der grösste Theil der angewandten Diazoverbindung verharzt.

Das Isokreosol ist ein gelbes Oel, welches bei etwa 185° unter theilweiser Zersetzung destillirt. Es riecht aromatisch und ist schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtig. Das Isokreosol löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, schwerer in Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{10}O_2$
C	69.65	69.56 pCt.
H	7.37	7.24 »

***p*-Kresolhydrazinmethyläther**,
$C_6H_3(CH_3)(OCH_3)(NHNH_2) = 1:4:3$.

Zur Darstellung desselben wurde salzsaurer Amido-*p*-kresolmethyläther diazotirt, das gebildete Chlorid des Diazokresolmethyläthers wurde alsdann in eine kalte, gesättigte Lösung von Natriumsulfit gegossen. Nach kurzer Zeit erwärmt man vorsichtig auf dem Wasser-

bade und neutralisirt mit Salzsäure. Schliesslich säuert man mit Essigsäure an und versetzt die warme Lösung mit Zinkstaub bis zur völligen Entfärbung. Die filtrirte Lösung wird zum Kochen erhitzt und alsdann rauchende Salzsäure zugegeben; das ausgeschiedene salzsaure Salz wird mit Natronlauge zerlegt.

Das Hydrazin des *p*-Kresolmethyläthers ist ein krystallinischer Körper, der bei 45° schmilzt.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{12}N_2O$
N	18.72	18.42 pCt.

Homomethylsalicylonitril, $C_6H_3(CH_3)(OCH_3)(CN) = 1:4:3$.

Salzsaurer Amido-*p*-kresolmethyläther wurde mit Natriumnitrit diazotirt und die gebildete Diazoverbindung in eine Lösung von Kupfercyanür durch langsames Eintröpfeln gegeben. Durch Zusatz von Wasser und Erwärmen tritt alsdann die Bildung des Nitrils ein. Das gebildete Product wurde hierauf mit Wasserdämpfen überdestillirt und zur Reinigung der fractionirten Destillation unterworfen. Die Ausbeute betrug ca. 60 pCt.

Das Nitril des *p*-Kresolmethyläthers ist ein gelbes Oel, welches bei 270° (uncorr.) unzersetzt destillirt.

	Gefunden	Ber. für C_9H_9NO
C	73.27	73.47 pCt.
H	6.35	6.12 »
N	9.69	9.45 »

Homomethylsalicylsäure, $C_6H_3(CH_3)(OCH_3)(COOH) = 1:4:3$,

wurde aus dem Nitril durch mehrstündiges Kochen mit Kali erhalten. Nach Beendigung der Reaction wird filtrirt, wobei das als Zwischenproduct gebildete Amid auf dem Filter zurückbleibt. Das Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert und die freie Säure mit Aether aufgenommen. Nach dem Abdunsten des Aethers wird die Säure einige Male aus Wasser umkrystallisirt, um sie von gebildeten Harzen zu befreien, alsdann auf Porzellan getrocknet und schliesslich nochmals aus Benzol und Ligroïn zur Krystallisation gebracht. Die Krystalle werden über Paraffin im Vacuum getrocknet.

Die Homomethylsalicylsäure krystallisirt aus Wasser oder aus Benzol und Ligroïn in prachtvollen weissen Nadeln, die bei 70° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{10}O_3$
C	65.13	65.06 pCt.
H	6.27	6.02 »

Das Silbersalz der Säure wurde aus dem Ammoniaksalz derselben durch Fällen mit Silbernitrat erhalten. Da das Silbersalz in Wasser

ziemlich leicht löslich ist, so wurde, um das Auswaschen zu vermeiden, etwas weniger als die theoretische Menge Silbernitrat zum Ammoniaksalz gegeben. Das Silbersalz wurde hierauf zwischen Filtrirpapier abgepresst und bei 70° getrocknet.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_9O_3Ag$
Ag	39.43	39.56 pCt.

Die aus dem Amido-*p*-kresol erhaltene Homomethylsalicylsäure ist identisch mit der von Schall[1]) dargestellten (*a*-) *o*-Oxy-*m*-toluyläthersäure, für welche Schall den Schmelzpunkt bei 67° angiebt.

Die sorgfältig gereinigte Säure schmolz jedoch constant bei 70° und muss ich deshalb diesen Schmelzpunkt aufrecht erhalten.

Homosalicylsäure, $C_6H_3(CH_3)(OH)(CO_2H)$ 1 : 4 : 3,

Nach Abspaltung der Oxymethylgruppe durch Jodwasserstoffsäure wurde eine (*a*-)*o*-Oxy-*m*-Toluylsäure erhalten, deren Schmelzpunkt genau mit dem für diese Säure angegebenen 151° übereinstimmt. Die Identität wurde ferner noch durch die charakteristische violette Eisenchloridreaction. sowie durch die Analyse unzweifelhaft festgestellt.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_8O_3$
C	62.83	63.15 pCt.
H	5.53	5.26 »

Da der (*a*-) *o*-Oxy-*m*-Toluylsäure die Constitution

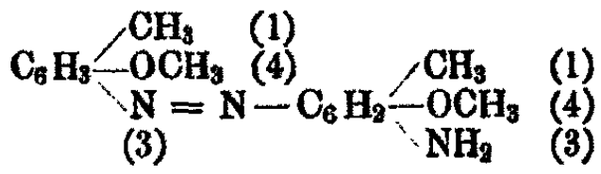
$$C_6H_3(COOH)(OH)(CH_3) = 1 : 2 : 5$$

zukommt und dieselbe aus dem Amido-*p*-kresol durch aufeinderfolgende Substitution der Amidgruppe durch die Cyan- und Carboxylgruppe erhalten wurde, so ist dadurch bewiesen, dass dem von mir als Ausgangsmaterial benutzten Amido-*p*-kresolmethyläther nur die Constitution

$$C_6H_3(NH_2)(OCH_3)(CH_3) = 1 : 2 : 5$$

zukommen kann, d. h. bei der Nitrirung von *p*-Kresol tritt die Nitrogruppe zur Hydroxylgruppe in die Orthostellung.

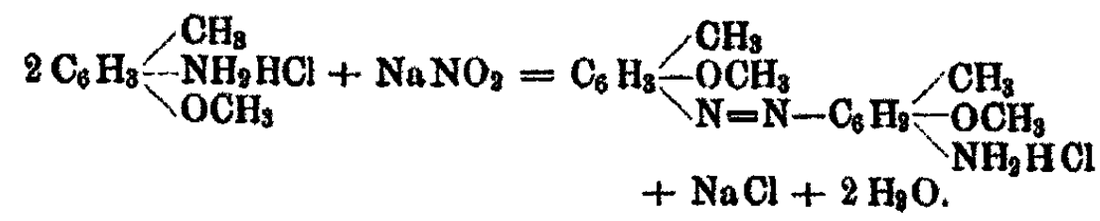
Amidoazo-*p*-kresolmethyläther,



5 g salzsaures Amido-*p*-kresolmethyläther werden mit 10 g Amido-*p*-kresolmethyläther in 10 g Alkohol gelöst und 1.4 g Natriumnitrit in möglichst wenig Wasser hinzugefügt. Nach 24 stündigem Stehen

[1]) Beilstein, Band II, S. 989.

ist die Lösung dunkelgelb geworden und die Umlagerung nach folgender Gleichung erfolgt:



Alsdann wird Salzsäure im Ueberschuss zugesetzt und mit Wasser verdünnt. Die rothe Lösung des salzsauren Amidoazo-*p*-kresolmethyläthers scheidet nach kurzer Zeit einen dunkelrothen Niederschlag von salzsaurem Salz ab, welcher abfiltrirt und aus salzsäurehaltigem Wasser 1 bis 2 mal umkrystallisirt wird. Schliesslich löst man das reine salzsaure Salz in kochendem Wasser und zerlegt mittelst Soda. Die freie Base scheidet sich sofort in gelbrothen Blättchen ab, welche noch heiss abfiltrirt werden. Löst man die Base in Alkohol und giebt langsam Wasser hinzu, so wird der Amidoazo-*p*-kresolmethyläther in metallisch glänzenden Blättchen abgeschieden.

Der Amidoazo-*p*-kresolmethyläther schmilzt bei 156° unter Zersetzung; in Säuren löst er sich mit prachtvoll rother Farbe.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{16}N_3O_2$
C	67.50	67.37 pCt.
H	6.97	6.66 »
N	14.83	14.73 »

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.

---

72. Eug. Bamberger: Ueber Reduction von Chinolinderivaten.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

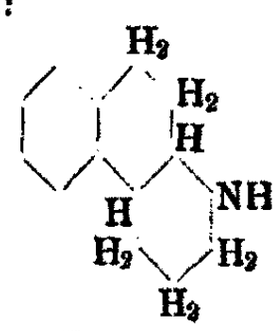
(Eingegangen am 13. Februar.)

Bei den bisher angestellten Reductionsversuchen, deren Gegenstand das Chinolin und Abkömmlinge desselben waren, hat man dem Molekül der zur Verwendung gelangenden Base immer nur vier Wasserstoffatome zuführen können, indem die doppelten Bindungen des Pyridinkernes gelöst wurden; die Hydrirung auch auf den benachbarten Benzolkern auszudehnen, ist nicht gelungen, obwohl die dabei zu erwartenden Körper wegen ihrer eventuellen Beziehungen zu gewissen, natürlich vorkommenden Alkaloïden von hohem Interesse sein mussten.

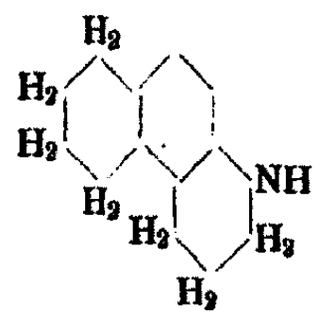
Versuche, welche ich vor Kurzem anstellte, um in das Tetrahydrochinolin, das wie bekannt durch Zinn und Salzsäure aus Chinolin erhalten wird, mit Hülfe von Natrium und siedendem Amylalkohol vier weitere Wasserstoffatome einzuführen, verliefen resultatlos; ich erhielt — indem ich ähnlich wie bei der Hydrirung der Naphtalinbasen verfuhr[1]) — das angewendete Tetrahydrochinolin in unverändertem Zustande zurück; es siedete auch nach vollendeter Operation vom ersten bis zum letzten Tropfen bei 243—245° unter einem Druck von 720 mm. Bei dieser Gelegenheit beobachtete ich übrigens, dass diese Base ein kohlensaures Salz zu bilden im Stande ist, welches sich beim Einleiten feuchter Kohlensäure in eine Ligroïnlösung als schweres, fest am Boden haftendes Oel ausscheidet und bei Winterkälte allmählich zu weissen, glänzenden Nädelchen erstarrt.

Die gemeinsame Hydrirung von Pyridin- und Benzolkern hat sich dagegen verwirklichen lassen, als die von Skraup zuerst dargestellten Naphtochinoline zu Versuchsobjecten gewählt wurden.

β-Naphtochinolin verwandelte sich in zwei isomere Oktohydrüre, welchen auf Grund der bisherigen Untersuchungen folgende Formeln zu geben sind:



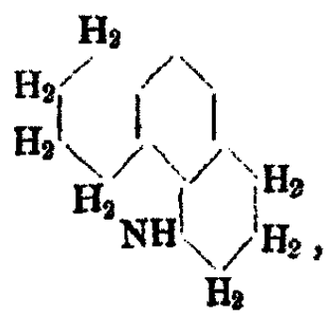
F.-P. 91°.



F.-P. 60°.

In vorwiegender Menge bildet sich das niedriger Schmelzende; von dem anderen wird es nur in verschwindendem Maasse begleitet. Beide Körper — durch hervorragendes Krystallisationsvermögen ausgezeichnet — unterscheiden sich sowohl chemisch wie physiologisch in durchgreifender Weise[2]).

α-Naphtochinolin dagegen lieferte unter gleichen Bedingungen nur ein Oktohydrür von der Formel



[1]) Diese Berichte XX, 2915; XXI, 847, 1786.

[2]) Bisweilen bildete sich daneben spurenweis eine dritte, noch nicht näher untersuchte Substanz.

welches in seinem Verhalten dem bei 60° schmelzenden β-Derivat entspricht: auch dies wurde in Krystallen von seltener Schönheit erhalten.

Bereits vor mir ist ein Naphtochinolinderivat der Einwirkung des Natriums in siedend amylalkoholischer Lösung unterworfen worden, das von Döbner und Kuntze[1]) entdeckte α-Phenyl-α-naphtochinolin; die genannten Forscher konnten aber zu keiner höheren Hydrirungsstufe gelangen, als zu der, welche man auch mit Hülfe von Zinn und Salzsäure erreicht: sie erhielten lediglich den im Pyridinkern reducirten Tetraabkömmling der Ausgangsbase. Dies Resultat ist ohne Zweifel auf die Anwesenheit der negativen Phenylgruppe zurückzuführen; denn ich habe bei der Reduction von Naphtalinbasen des Oefteren die Erfahrung gemacht, dass negative Atomcomplexe dem Eintritt der additionell zugeführten Wasserstoffatome hindernd im Wege stehen.

Ueber die Details der hier skizzirten Versuche gedenke ich später in Gemeinschaft mit den HHr. Dr. Rud. Müller und J. Stettenheimer ausführlichere Mittheilungen zu machen.

Auch die Reduction der Naphtochinaldine und Naphtindole ist in Angriff genommen.

München, Februar 1889.

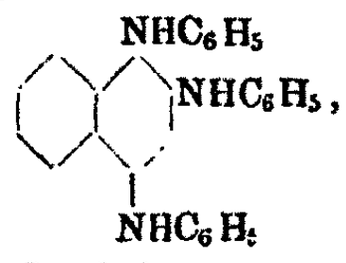
---

73. Otto Fischer und Eduard Hepp: Oxydation des Orthophenylendiamins.

(Eingegangen am 14. Februar.)

Gelegentlich unserer Versuche über die Chinonanilide und Induline beobachteten wir die überaus leichte Ueberführung von substituirten Orthodiaminen in Phenazinderivate.

So gelang es uns, wie wir demnächst ausführlich mittheilen werden, das Trianilidonaphtalin,



glatt in Rosindulin durch Oxydation zu verwandeln.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 249. 127.

Dies war hauptsächlich für uns die Veranlassung, das Studium der Oxydation der Orthodiamine aufzunehmen.

Peter Griess (diese Berichte V, 202) hat schon lange die Entdeckung gemacht, dass salzsaures Orthophenylendiamin mit Eisenchlorid prächtige rubinrothe Nadeln bildet, welche er als das salzsaure Salz einer Base $C_{12}H_{10}N_4$ betrachtete, ohne jedoch Analysen mitzutheilen. Salkowski (Ann. Chem. Pharm. 178, 58) analysirte die mit Ammoniak gefällte Base und fand die Griess'sche Formel bestätigt.

Es war nun sehr auffallend, dass Chr. Rudolph (diese Berichte XII, 2211), sowie Wiesinger (Ann. Chem. Pharm. 224, 353) zu einer anderen Zusammensetzung dieser Substanz gelangten. Das salzsaure Salz sollte $C_{24}H_{18}N_6O$, $2\,HCl + 5\,H_2O$ zusammengesetzt sein, während die Base nach Wiesinger, welcher sie aus dem salzsauren Salz durch Fällen mit Soda erhielt, ein ockergelber, beim Umkrystallisiren sich zersetzender Niederschlag sei, welchem die Zusammensetzung $C_{24}H_{16}N_6O$ zukomme. Wiesinger nimmt an, die Verbindung sei vermuthlich ein complicirtes Azoxyderivat.

Unsere Versuche sind nun keineswegs mit diesen Annahmen von Rudolph und Wiesinger in Einklang zu bringen, vielmehr hat Griess mit seiner Formel $C_{12}H_{10}N_4$ unzweifelhaft Recht. Die Base ist sauerstofffrei, ist ein prachtvoll krystallisirender Körper und keineswegs so zersetzlich, wie Wiesinger annimmt. Die Base ist aller Wahrscheinlichkeit gemäss als Diamidophenazin zu betrachten.

Diamidophenazin.

Die nach den Angaben von Griess erhaltenen rubinrothen Nadeln wurden in heissem Wasser gelöst und die stark verdünnte Lösung in heisse Ammoniakflüssigkeit eingegossen, es scheiden sich beim Erkalten kleine gelbe Nadeln aus, die fast chemisch reine Base sind. Wir haben uns überzeugt, dass bei dieser Operation keinerlei Zersetzung eintritt, da die gefällte Base, welche nach Wiesinger leicht zersetzlich sein sollte, mit Salzsäure wieder glatt das ursprüngliche Hydrochlorat regenerirte. Will man die Base in zolllangen Nadeln erhalten, so löst man die aus dem salzsauren Salz gefällte Base in heisser, sehr verdünnter Schwefelsäure, lässt das schwerlösliche Sulfat krystallisiren und trägt die kochende sehr verdünnte Lösung desselben in heisses Ammoniak ein. Die Base bildet so braungelbe lange Nadeln, welche bei vorsichtigem Erhitzen kleiner Quantitäten sogar sublimiren und ein lockeres Sublimat von feinen gelben Blättchen bilden.

Die Base wurde bei 110° getrocknet.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{10}N_4$
C	68.7	68.6 pCt.
H	5.2	4.8 »
N	26.4	26.6 »
	100.3.	

Die Base löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit grasgrüner Farbe, welche durch Verdünnen mit Wasser orangeroth wird.

Die Lösungen der Base in Benzol oder Alkohol fluoresciren grüngelb, während die alkoholische Lösung der Salze dunkelorangeroth fluorescirt.

Diacetylverbindung. Uebergiesst man die Base mit etwa 10 Theilen Essigsäureanhydrid und erwärmt, so tritt eine momentane Lösung der Base ein, sehr rasch scheiden sich dann gelbe Nadeln ab, die auch in siedendem Anhydrid sich nicht wieder auflösen. Wir krystallisirten die Acetylverbindung, welche in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist, aus etwa 20 procentigem Alkohol um. Auch von diesem Lösungsmittel braucht man grosse Mengen zum Umkrystallisiren. Die Acetylverbindung bildet in reinem Zustande hellgelbe, in der Flüssigkeit lebhaft flimmernde Nadeln, welche bei etwa 200° sich braun färben und gegen 270° nicht ganz scharf schmelzen.

	Gefunden (bei 110° getrocknet)	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_4O_2$
C	64.8	65.3 pCt.
H	4.9	4.7 »
N	19.1	19.0 »

Wie erklärt es sich nun, dass Wiesinger und Rudolph so abweichende Resultate erzielten?

Wahrscheinlich hat Wiesinger, der die vermeintliche Base analysirte, letztere gar nicht oder nur sehr unrein gehabt; er fällte die Base aus dem Salz mit kohlensaurem Natron, hierbei bildet sich jedoch hauptsächlich das kohlensaure Salz der Base.

Monamidophenazin, $C_{12}H_9N_3$.

Die Base $C_{12}H_{10}N_4$ wurde mit 4 Theilen Zinkstaub vermengt, dann in einen engen und hohen Porzellantiegel gebracht. Man bedeckte die Substanz mit einem runden, durchlöcherten Stück Papier und bedeckte ausserdem den Tiegel durch einen gut schliessenden Deckel. Erhitzt man nun sehr vorsichtig den Tiegel, so subblimiren prächtige rothe Nadeln heraus, dem sublimirten Alizarin ähnlich, welche sich über dem Papier ansammeln und so leicht frei von Zink zu erhalten sind.

Die Substanz wurde aus Weingeist in prächtigen rothen langen Nadeln von bronceartigem Schimmer erhalten. Sie schmilzt bei 265° und ist eine kräftige Base.

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_9N$
C	73.8	73.84 pCt.
H	5.0	4.61 »
N	21.3	21.5 »
	100.1.	

Die verdünnten Lösungen der Base fluoresciren orangeroth. Die Salze sind verschieden bezüglich der Farbe. So löst sich die Base in concentrirter Schwefelsäure zu einem grünen, unbeständigen Salz, welches durch Verdünnen mit Wasser das beständige rothe Salz giebt. Die neutralen Salze geben prächtige saffraninrothe Lösungen.

Platinsalz. Dasselbe ist in kaltem Wasser sehr schwerlöslich, krystallisirt aus siedendem Wasser in braunrothen, federartig gruppirten Nadeln und enthält Krystallwasser. Die exsiccatortrockne Substanz verlor 6.3 pCt. Wasser bei 110°, was ungefähr $2^1/_2$ Molekülen Wasser entspricht. (Berechnet 6.7 pCt.)

	Gefunden (bei 110° getrocknet)	Berechnet für $(C_{19}H_9N_3HCl)_2PtCl_4$
Pt	23.9	24.3 pCt.

Phenazin. (Azophenylen).

Das Monamidophenazin lässt sich leicht und glatt mit salpetriger Säure in Phenazin überführen. Auch bei der Destillation des Diamidophenazins mit der 6—10 fachen Menge Zinkstaub bildet sich neben dem Monamidophenazin stets etwas Phenazin, welches sich leicht durch Destillation mit Wasserdampf isoliren lässt, während Monamidophenazin mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist.

Zur Ueberführung des Monamids in Phenazin wurde in folgender Weise operirt: 1 g Base wurde in 50 Theilen absolutem Alkohol gelöst, dazu dann 5 g verdünnte Schwefelsäure (1 : 5) gefügt und nun etwas mehr als die berechnete Menge Natriumnitrit in concentrirter wässriger Lösung zugegeben und gekocht.

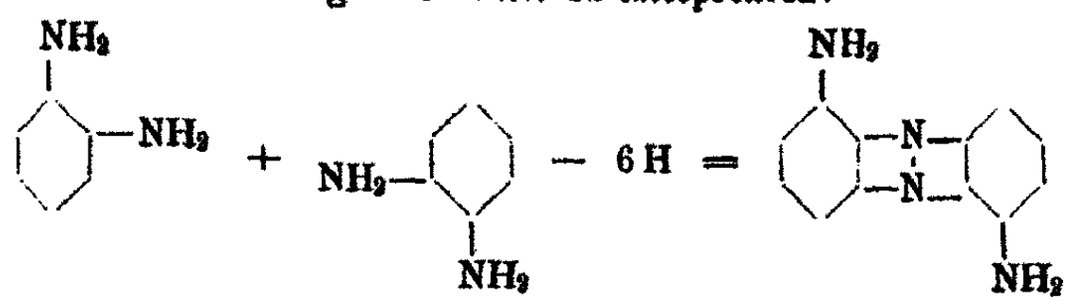
Die schön rothe Farbe der Lösung wird dabei orangegelb, dann wurde mit Wasser verdünnt, der Alkohol abdestillirt und die Base durch Natronlauge isolirt.

Zur Reinigung wurde das Phenazin mit Wasserdampf destillirt und so in langen hellgelblich weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 171° gewonnen.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_8N_2$
N	15.6	15.5 pCt.

Auch in seinen charakteristischen Reactionen war dieses Phenazin leicht mit dem Azophenylen von Claus und Ris zu identificiren.

Nach diesen Thatsachen muss man wohl die Base aus Orthophenylendiamin und Eisenchlorid als Diamidophenazin betrachten. Der Process ist also in folgender Weise zu interpretiren:



Ausgeschlossen wäre allerdings auch nicht die Möglichkeit, dass sich beide Amidogruppen in einem Benzolkern befinden. Wir hoffen dies demnächst festzustellen und gedenken ferner andere Orthodiamine der Benzol- und Naphtalinreihe, sowie namentlich auch das Diphenylorthophenylendiamin

zu oxydiren. Aus Letzterem sollte man die Stammsubstanz der Safranine gewinnen können.

Hrn. Dr. F. Jödicke sind wir für seine werthvolle Hülfe bei dieser Arbeit zu grossem Danke verpflichtet.

Erlangen und Biebrich a./Rh.

74. Emil Fischer und Francis Passmore: Bildung von Acrose aus Formaldehyd.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 13. Februar.)

Das zuckerähnliche Product, welches durch Condensation von Formaldehyd mit Kalkwasser entsteht und von O. Löw[1]) als Formose bezeichnet wurde, ist, wie der Eine von uns[2]) gezeigt hat, ein Gemenge verschiedener Aldehyd- resp. Ketonalkohole, welche durch ihre Osazone getrennt werden können. Eines der letzteren zeigte grosse Aehnlichkeit mit dem α-Acrosazon, aber seine Reinigung bot so grosse

[1]) Journ. für prakt. Chem. 33, 321.
[2]) Diese Berichte XXI, 989.

Schwierigkeiten, dass eine sichere Identificirung beider Präparate damals nicht möglich war.

Das ist uns nun mit Hülfe einer neuen Reinigungsmethode, welche auf der Ueberführung des Osazons in Oson beruht, gelungen.

Da die Acrose nur in kleiner Menge aus Formaldehyd entsteht und deshalb leicht übersehen werden kann, so geben wir eine ausführliche Beschreibung des Versuchs.

100 g Formaldehyd wurden in 3 procentiger wässeriger Lösung nach der Vorschrift von Löw verzuckert, dann die Flüssigkeit mit Essigsäure neutralisirt, mit einer Mischung von 100 g Phenylhydrazin und 100 g Essigsäure (von 50 pCt.) versetzt und vier Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei fiel das Gemenge der Osazone zum Theil als dunkles Oel, zum andern Theil als rothgelbe, krystallinische Masse aus; der Rest schied sich beim Erkalten in gelben Flocken ab. Das filtrirte Product wurde auf Thonplatten getrocknet, dann mehrmals mit kaltem Benzol und später mit Aether ausgelaugt. Die grössere Menge der dunklen, harzigen Substanzen und ein Theil der leichter löslichen Osazone wird durch diese Behandlung entfernt. Als Rückstand blieben 20 g einer schmutzig gelben, krystallinischen Masse. Dieselbe wurde zunächst mit 6 Liter Wasser ausgekocht, wobei das früher als Phenylformosazon bezeichnete Product völlig in Lösung geht.

Der Rest von 4 g war in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich. Als derselbe aber zweimal mit je 10 ccm kaltem, absolutem Alkohol ausgelaugt und dann wiederum zweimal mit der gleichen Quantität Alkohol längere Zeit ausgekocht wurde, blieb das Acrosazon als sehr schwer lösliches, schmutzig grüngelbes Pulver zurück. Seine Menge betrug nur 1.1 g. Durch Umkrystallisiren lässt dasselbe sich nicht reinigen; aber leicht gelingt das durch Ueberführung in das Oson und dessen Rückverwandlung in das Osazon. Zu dem Zwecke wurde das Product mit der zwanzigfachen Menge rauchender Salzsäure 1 Minute auf 45° erwärmt, die Lösung nach dem Abkühlen von salzsaurem Phenylhydrazin abfiltrirt, mit der fünffachen Menge Wasser verdünnt und durch Bleicarbonat neutralisirt. Das Filtrat lieferte beim Erwärmen mit essigsaurem Phenylhydrazin ein hellgelbes, in Wasser unlösliches Osazon, welches für die Analyse aus viel heissem Alkohol umkrystallisirt wurde.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{22}N_4O_4$
C	59.9	60.3 pCt.
H	6.4	6.2 »
N	15.6	15.6 »

Dieses Präparat hat nun alle Eigenschaften des α-Acrosazons. Beim raschen Erhitzen sintert es gegen 210° und schmilzt vollständig bei 216—217° unter Zersetzung. In heissem, absolutem Alkohol löst

es sich recht schwer und krystallisirt daraus langsam in glänzenden, gelben Nädelchen, welche unter dem Mikroskop als wohl ausgebildete kurze Prismen erscheinen.

Die Bildung der α-Acrose aus dem Formaldehyd ist leicht verständlich. Sie erhält ein erhöhtes Interesse durch den kürzlich von E. Fischer und Tafel[1]) erbrachten Beweis, dass die Acrose in sehr naher Beziehung zu den natürlichen Zuckerarten steht. Jedenfalls gewinnt dadurch die bekannte von Baeyer ausgesprochene Vermuthung, dass die Pflanze den Traubenzucker durch Reduction der Kohlensäure zu Formaldehyd und Condensation des letzteren bereite, an Wahrscheinlichkeit.

Bedenkt man, dass die Assimilation der Kohlensäure durch die Pflanzen die Grundbedingung für die Existenz der lebenden Wesen ist, so muss auch die kleinste Beobachtung, welche zur Aufklärung dieses geheimnissvollen Vorganges führen kann, werthvoll erscheinen.

---

75. Emil Fischer und Jacob Meyer: Oxydation des Milchzuckers.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 14. Februar.)

Die zahlreichen Versuche über die Oxydation des Milchzuckers durch Salpetersäure, Halogene oder andere Agentien haben bisher stets nur Zersetzungsproducte mit höchstens sechs Kohlenstoffatomen, z. B. Galactonsäure, Schleimsäure, Zuckersäure geliefert. Vor kurzem hat nun der eine von uns[2]) gezeigt, dass der Milchzucker die Atomgruppe CHO—CH(OH)— des Traubenzuckers enthält und dass derselbe durch vorsichtige Oxydation mit Bromwasser in eine neue Säure verwandelt wird, welche noch den gesammten Kohlenstoff des Milchzuckers zu enthalten schien. Durch die nachfolgenden Versuche wird diese Vermuthung bestätigt. Die neue Säure hat nach der Analyse ihrer Salze die Formel $C_{12}H_{22}O_{12}$. Sie zerfällt durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Gluconsäure und Galactose. Sie ist also offenbar die dem Milchzucker entsprechende Säure. Nach der in der Zuckergruppe üblichen Nomenclatur würde man sie Lactonsäure

---

[1]) Diese Berichte XXII, 97.

[2]) Diese Berichte XXI, 2633.

nennen müssen. Da aber dieser Name bereits für das Isomere der Gluconsäure, $C_6H_{12}O_7$, gebraucht worden ist, so wählen wir, um jede Verwechselung zu verhindern, die Bezeichnung »Lactobionsäure«, welche von dem durch Scheibler vorgeschlagenen Worte Lactobiose (Milchzucker) abgeleitet ist.

Lactobionsäure.

1 Theil Milchzucker wurde in 7 Theilen Wasser gelöst und dazu bei Zimmertemperatur 1 Theil flüssiges Brom gegeben. Beim öfteren Umschütteln löst sich das letztere im Laufe von 1—2 Tagen. Nach weiterem zweitägigem Stehen wird der grössere Theil des unveränderten Broms aus der lauwarmen Lösung durch einen starken Luftstrom abgetrieben und der Rest durch Einleiten von Schwefelwasserstoff unter gleichzeitiger Kühlung zu Bromwasserstoff reducirt. Nachdem der Gehalt dieser Lösung an Bromwasserstoff in einer Probe durch Silberlösung titrimetrisch bestimmt ist, fügt man die entsprechende Menge Bleiweiss zu, filtrirt von dem ausgeschiedenen Bromblei und entfernt aus der noch sauren Flüssigkeit den Rest von Bromwasserstoff durch vorsichtigen Zusatz zon Silberoxyd. Die abermals filtrirte Flüssigkeit wird mit Schwefelwasserstoff behandelt und das Filtrat eingedampft. Dabei bleibt ein Syrup, welcher stark sauer reagirt und Fehling'sche Lösung noch ziemlich stark reducirt. Wird derselbe mit reichlichen Mengen kalten Eisessigs versetzt und längere Zeit damit verrieben, so gehen die reducirenden Substanzen und andere Producte grösstentheils in Lösung, während die Lactobionsäure der Hauptmenge nach als zähe weisse Masse zurückbleibt. Die Quantität des Products beträgt etwa ein Drittel vom angewandten Milchzucker. Zur weiteren Reinigung wurde die Säure in das unlösliche basische Bleisalz verwandelt. Man versetzt zu dem Zwecke ihre warme wässerige Lösung mit einer heissen concentrirten Lösung von basischem Bleiacetat, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Das käufliche Bleisalz ist für diesen Zweck gar nicht zu gebrauchen; wir haben es deshalb selbst durch Auflösen von 2 Gewichtstheilen neutralem Bleiacetat und 1 Gewichtstheil Bleihydroxyd in 3 Theilen heissem Wasser dargestellt und die aus der Lösung beim Erkalten ausfallenden Krystalle wieder in reinem heissem Wasser gelöst.

Der Bleiniederschlag wird heiss filtrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen, dann in kaltem Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Verdampft man das Filtrat im Vacuum aus dem Wasserbade, so bleibt ein Syrup, welcher neben der Lactobionsäure noch etwas Essigsäure enthält. Um die letztere zu entfernen, behandelt man die Masse mit Alkohol und Aether, löst dann den Rückstand in wenig Wasser und fällt abermals mit absolutem Alkohol und Aether. Die so gewonnene Lactobionsäure reducirt die Fehling'sche

Lösung nicht mehr; sie bildet einen farblosen, stark sauer reagirenden Syrup, welcher kohlensaure Salze leicht zersetzt. Sie ist in Wasser ausserordentlich leicht, in Alkohol und kaltem Eisessig recht schwer löslich, in Aether unlöslich. Neigung zum Krystallisiren zeigte sie nicht. Von ihren Salzen haben wir die Calcium-, Baryum-, Cadmium- und Bleiverbindung durch Erwärmen der Säure in wässeriger Lösung mit den entsprechenden Carbonaten dargestellt. Dieselben sind sämmtlich in Wasser sehr leicht löslich und bleiben beim Verdunsten ihrer Lösung über Schwefelsäure zunächst als Syrup zurück, verwandeln sich aber nach einigen Tagen in eine farblose, ganz harte und leicht zerreibliche, aber nicht deutlich krystallisirte Masse. In absolutem Alkohol sind sie unlöslich. In Wasser unlöslich ist nur das zuvor erwähnte basische Bleisalz.

Das Calciumsalz hat, bei 105° getrocknet, die Zusammensetzung $(C_{12}H_{21}O_{12})_2Ca$.

0.2186 g gaben, mit Bleichromat verbrannt, 0.1134 g Wasser und 0.3044 g Kohlensäure.

0.2805 g gaben 0.0218 g Calciumoxyd.

	Gefunden	Ber. für $(C_{12}H_{21}O_{12})_2Ca$
C	37.98	38.20 pCt.
H	5.76	5.57 »
Ca	5.56	5.31 »

Das ebenfalls bei 105° getrocknete Baryumsalz hat die entsprechende Formel $(C_{12}H_{21}O_{12})_2Ba$.

0.2677 g gaben 0.0735 g Baryumsulfat.

	Gefunden	Berechnet
Ba	16.14	16.10 pCt.

Spaltung der Lactobionsäure.

Die reine Säure verändert alkalische Kupferlösung auch beim Kochen nicht. Erwärmt man dieselbe aber nur kurze Zeit mit verdünnten Mineralsäuren, so besitzt die Lösung ein starkes Reductionsvermögen, weil die Säure dabei in Galactose und Gluconsäure zerfällt. Zum Nachweis dieser Spaltungsproducte wurde die reine Lactobionsäure mit der siebenfachen Menge 5procentiger Schwefelsäure eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, dann die Lösung mit reinem Baryumcarbonat neutralisirt, mit reiner Thierkohle entfärbt und das Filtrat im Vacuum zum Syrup eingedampft. Löst man den Rückstand in wenig Wasser und versetzt mit heissem absolutem Alkohol, so fällt der gluconsaure Baryt heraus, während die Galactose in Lösung bleibt. Zur völligen Trennung wurde diese Operation wiederholt. Aus dem Barytsalz haben wir durch genaues Ausfällen

mit Schwefelsäure und nachfolgende Neutralisation mit reinem Calciumcarbonat gluconsauren Kalk dargestellt. Der letztere krystallisirte aus der stark concentrirten Lösung in feinen farblosen Nadeln, welche zu den bekannten charakteristischen blumenkohlähnlichen Aggregaten vereinigt waren und, bei 105° getrocknet, die Zusammensetzung $(C_6H_{11}O_7)_2Ca$ zeigten.

0.2579 g gaben 0.0337 g Calciumoxyd.

	Gefunden	Berechnet
Ca	9.33	9.30 pCt.

Das an der Luft getrocknete Salz verlor sein Wasser fast vollständig beim eintägigen Stehen über Schwefelsäure. Dies stimmt mit den Beobachtungen von Kiliani[1]) über das Verhalten des gluconsauren Kalks ganz überein.

Die in der alkoholischen Lösung enthaltene Galactose krystallisirt daraus bei geeigneter Concentration. Wir haben sie überdies noch durch Ueberführung in das charakteristische Phenylgalactosazon identificirt.

Die Spaltung der Lactobionsäure ist mithin der des Milchzuckers ganz analog und erfolgt nach der Gleichung

$$\underset{\text{Lactobionsäure}}{C_{12}H_{22}O_{12}} + H_2O = \underset{\text{Galactose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Gluconsäure.}}{C_6H_{12}O_7}.$$

Die Bildung und Spaltung der Lactobionsäure bestätigen durchaus die Anschauung, welche der eine von uns über die Constitution des Milchzuckers vor Kurzem geäussert hat[2]).

Eine isomere Säure, welche bei der Inversion Gluconsäure und Dextrose liefert, wird man unzweifelhaft nach dem gleichen Verfahren aus der Maltose gewinnen können; denn die letztere enthält ebenso wie der Milchzucker die Gruppe —CH(OH)—CHO der Dextrose.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 205, 184.
[2]) Diese Berichte XXI, 2633.

76. Emil Fischer und Josef Hirschberger: Ueber Mannose. II.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 13. Februar.)

Die Mannose entsteht durch Oxydation des Mannits [1]) und wird durch nascirenden Wasserstoff in letzteren zurückverwandelt. Wir hielten es deshalb für wahrscheinlich, dass sie mit der Dextrose und Lävulose structurisomer sei. Diese Ansicht hat sich nicht bestätigt; denn aus den nachfolgenden Versuchen geht ohne Zweifel hervor, dass die Mannose dieselbe Structur besitzt wie die Dextrose und mithin als ein geometrisches Isomere derselben zu betrachten ist.

Darstellung der Mannose.

Für die Bereitung grösserer Mengen haben wir das frühere Verfahren in folgender Weise vereinfacht:

3 kg Mannit werden mit 20 L Wasser und 10 L Salpetersäure (spec. Gewicht 1.41) im Wasserbade unter öfterem Umrühren auf 40—45° (Temperatur gemessen in der Reactionsflüssigkeit) erhitzt. Nach 4—5 Stunden tritt sichtbare Reaction unter Gasentwickelung ein. Man thut gut, jetzt alle 20 Minuten eine Probe der Lösung mit Soda zu neutralisiren und mit essigsaurem Phenylhydrazin zu versetzen. Sobald das letztere nach einigen Minuten einen dicken, schwach gelben Niederschlag des Hydrazons erzeugt, unterbricht man die Operation; denn beim weiteren Erhitzen entstehen andere Producte, welche das Hydrazon roth färben und seine Reinigung erschweren. Dieser Punkt ist gewöhnlich nach 5—6 Stunden erreicht. Die Gesammtflüssigkeit wird jetzt durch Einwerfen von Eis auf etwa 25° abgekühlt, dann mit fester, krystallisirter Soda schwach alkalisch gemacht und mit Essigsäure wieder angesäuert. Da die salpetrige Säure beim Neutralisiren mit der Soda fast völlig zerstört wird, so ist der früher empfohlene Zusatz von Harnstoff überflüssig. Zu der fast farblosen Flüssigkeit fügt man jetzt 1 kg Phenylhydrazin, welches in verdünnter Essigsäure gelöst ist. Nach einigen Minuten beginnt die Krystallisation des Phenylhydrazons. Das bei richtiger Operation nur schwach gelbe Product wird nach 1 Stunde kolirt, mit kaltem Wasser gewaschen und abgepresst. Zur völligen Reinigung genügt einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser. Man verfährt dabei zweckmässig in folgender Weise.

Etwa 1/4 des Niederschlages wird mit 5 L Wasser ungefähr 1/4 Stunde gekocht, die Lösung filtrirt, mit wenig Zinkstaub und

[1]) Diese Berichte XXI, 1805.

Ammoniak in der Hitze entfärbt und abermals filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich jetzt das Hydrazon in schwach gelben Blättchen aus. Die Mutterlauge wird benutzt, um eine neue Quantität des Rohproductes zu lösen. Bei 6—7maliger Wiederholung dieser Operation kann man die ganze Menge aus den 5 L Wasser umkrystallisiren. Man vermeidet so die beträchtlichen Verluste, welche durch die Löslichkeit des Hydrazons in kaltem Wasser entstehen; denn aus der wässrigen Lösung kann dasselbe durch Abdampfen nur schmierig gewonnen werden. Die Ausbeute an reinem Hydrazon beträgt durchschnittlich 10 pCt. vom angewandten Mannit.

Für die Umwandlung in Zucker werden 100 g Hydrazon in 400 g Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) bei Zimmertemperatur gelöst, wobei sehr bald die Abscheidung von salzsaurem Phenylhydrazin beginnt. Man lässt $^1/_2$ Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen, kühlt dann zur Vervollständigung der Krystallisation in einer Kältemischung und filtrirt auf der Saugpumpe über Glaswolle. Das dunkelrothe Filtrat wird mit der doppelten Menge Wasser verdünnt und mit reinem Bleicarbonat neutralisirt. Die abermals filtrirte, gelbe Lösung versetzt man bis zur alkalischen Reaction mit Baryumhydroxyd und extrahirt mit Aether, welcher den Rest des in Lösung gebliebenen Phenylhydrazins und die gefärbten Producte aufnimmt.

Die vom Aether getrennte Lösung, welche 2—3 L beträgt, wird mit Kohlensäure behandelt, mit Thierkohle entfärbt und auf dem Wasserbade im Vacuum bis auf etwa 300 ccm eingedampft. Dieselbe enthält noch beträchtliche Mengen von Baryumchlorid. Um dasselbe zu entfernen, fällt man zuerst den Baryt mit Schwefelsäure, neutralisirt dann wieder mit wenig Bleicarbonat, wodurch alle Schwefelsäure und der grösste Theil der Salzsäure gefällt wird und verdampft im Vacuum. Das sich dabei ausscheidende Bleichlorid wird nochmals filtrirt und jetzt die Lösung bis zum Syrup verdampft. Uebergiesst man den Rückstand mit der 5fachen Menge absoluten Alkohols, so geht er grösstentheils in Lösung, während eine Verbindung von Bleichlorid mit Mannose in Flocken ausfällt. Das Gemisch wird ohne vorherige Filtration mit Schwefelwasserstoff behandelt, das Bleisulfid filtrirt und die Lösung mit viel absolutem Aether gefällt.

Die so bereitete Mannose bildet einen farblosen Syrup, welcher nach der quantitativen Bestimmung mit Phenylhydrazin etwa 90 pCt. Zucker enthält. Die Ausbeute ist sehr gut. 100 g Phenylhydrazon lieferten 60 g des syrupösen Zuckers, was etwa 80 pCt. der Theorie entspricht.

Eigenschaften der Mannose.

Wird das syrupöse Rohproduct nochmals in heissem Alkohol gelöst, so fallen auf Zusatz von Aether amorphe weisse Flocken,

welche sich beim längeren Stehen unter absolutem Alkohol in eine vollständig harte, farblose, leicht zerreibliche Masse verwandeln. Dieselbe zeigt aber selbst unter dem Mikroskop keine deutliche krystallinische Structur. Sie hält sich im Exsiccator unverändert, ist aber so hygroskopisch, dass sie an feuchter Luft sehr bald zerfliesst. Krystallisirt erhielten wir die Verbindung bis jetzt noch nicht.

Der Zucker ist in Wasser ausserordentlich leicht, in absolutem Alkohol selbst in der Hitze recht schwer löslich und in Aether unlöslich.

Fuchsin-schweflige Säure wird durch Mannose nicht gefärbt. In der alkoholischen Lösung des Zuckers erzeugt alkoholisches Kali einen flockigen Niederschlag, welcher hygroskopisch ist. Durch essigsaures Blei und basisch-essigsaures Blei wird die wässrige Lösung nicht gefällt, wohl aber durch Bleiessig und Ammoniak. Der Niederschlag wird beim Stehen oder Erwärmen gelb.

Wie früher schon erwähnt, gährt der Zucker mit Bierhefe eben so leicht wie Dextrose; er wird ferner durch Natriumamalgam verhältnissmässig glatt in Mannit verwandelt, reducirt alkalische Kupferlösung und dreht nach rechts.

Da wir denselben nicht krystallisirt erhalten konnten, so wurde für die Bestimmung des Reductionsvermögens und des Drehungsvermögens eine ungefähr 10procentige Lösung hergestellt und in derselben der Gehalt an Mannose durch Phenylhydrazin bestimmt. Für den letzteren Zweck wurde ungefähr 1 g der Lösung genau abgewogen, dann mit ½ ccm einer concentrirten Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin versetzt, wobei nach einigen Minuten das Hydrazon zum allergrössten Theile herausfällt und nun zur völligen Abscheidung desselben Alkohol und Aether zur Lösung gefügt. Das Hydrazon wurde nach 1 Stunde filtrirt, bei 100° getrocknet und gewogen.

Diese Methode liefert gut übereinstimmende Resultate, wie folgende Zahlen zeigen:

1.1045 g der Lösung gaben 0.1404 g Hydrazon.
1.1078 g der Lösung gaben 0.1440 g Hydrazon.
1.1678 g der Lösung gaben 0.1484 g Hydrazon.

Daraus berechnet sich der Gehalt der Lösung an Mannose $C_6H_{12}O_6$ folgendermassen:

I. 8.47 II. 8.66 8.46 pCt.
Mittel 8.53 pCt.

Die Zahlen sind mit einem kleinen Fehler behaftet, da das Hydrazon nicht ganz unlöslich ist; aber wir halten denselben für so gering, dass die Zahl 8.53 pCt. gewiss nicht mehr als um 0.5 pCt. von der Wahrheit entfernt ist.

Das specifische Gewicht der Lösung betrug $d\,^{20}_{4} = 1.0416$.

Diese Lösung drehte im 20 cm Rohr bei Benutzung eines Landolt'schen Polarisationsapparates bei 20° um 2.29° nach rechts. Die Zahl ist das Mittel von 10 Ablesungen, wobei die grösste Differenz 0.13° betrug.

Daraus berechnet sich nach der Formel $[\alpha]_D = \frac{\alpha \cdot 100}{p \cdot d \cdot l}$ das specifische Drehungsvermögen zu 12.89.

Eine zweite Bestimmung ganz in derselben Weise durchgeführt mit einer Lösung, welche 9.41 pCt. Mannose enthielt, ergab die Zahl 13.02.

Als Mittel ergiebt sich für das specifische Drehungsvermögen der Mannose 12.96. Der Zahl haftet nur der oben erwähnte Fehler an, welcher von der Bestimmung der Mannose als Hydrazon herrührt.

Das Drehungsvermögen ist mithin zwar in demselben Sinne, aber sehr viel schwächer, als dasjenige der Dextrose.

Das Reductionsvermögen wurde mit Fehling'scher Lösung in der von Soxhlet empfohlenen Weise bestimmt. Dazu diente dieselbe Lösung von 8.53 pCt. Gehalt, welche oben für die Ermittelung des Drehungsvermögens benutzt war. 10.0 g derselben wurden auf 100 ccm verdünnt. Von dieser Lösung genügten 15.2 ccm um 30 ccm Fehling'scher Lösung bei 2 Minuten langem Kochen vollständig zu reduciren, während bei Anwendung von 15.1 ccm derselben Lösung noch eine erkennbare Menge von Kupfer nicht gefällt war. Darnach ergiebt sich, dass 1 ccm Fehling'scher Lösung 4.307 mg Mannose entspricht. Das Reductionsvermögen der letzteren ist also etwas stärker als dasjenige der Dextrose und Lävulose. Die Zahl ist übrigens mit demselben kleinen Fehler behaftet, welcher von der Bestimmung der Mannose herrührt.

Aufsuchung der Mannose in den natürlichen Kohlenhydraten.

Am Schlusse unserer ersten Mittheilung äusserten wir die Vermuthung, dass die Mannose, welche so leicht aus dem Mannit entsteht, auch im Pflanzenreiche, entweder selbst, oder in Form complicirterer Kohlenhydrate verbreitet sei.

Wir haben deshalb folgende Producte auf den Gehalt resp. die Entstehung von Mannose bei der Inversion geprüft: Rohrzucker, Maltose, Raffinose[1]), Trehalose[1]), verschiedene Sorten von Melasse[1]), Manna, Kartoffelstärke, Lichenin, Traganthgummi, Gummiarabicum, Quittensamen, Leinsamen, Flohsamen und Carragheenmoos. Diese Producte wurden, soweit sie Fehling'sche Lösung reducirten, in kalter wässriger Lösung mit essigsaurem Phenylhydrazin versetzt. Die übrigen wurden

[1]) Die Trehalose verdanken wir Hrn. Prof. Scheibler in Berlin, die Raffinose Hrn. Director vom Scheidt in Euskirchen und die Melasse Hrn. Dr. v. Lippmann in Rositz.

zuvor durch verdünnte Schwefelsäure invertirt und die Lösung nach dem Neutralisiren ebenso behandelt. In allen Fällen war das Resultat negativ.

Da die Hydrazinprobe, wegen der sehr geringen Löslichkeit des Hydrazons, für Mannose ebenso charakteristisch wie empfindlich ist, so glauben wir sagen zu dürfen, dass aus allen den erwähnten Producten eine irgend erhebliche Menge von Mannose nicht entstanden ist.

Glücklicher sind in dieser Beziehung die HH. Tollens und Gans gewesen. Dieselben beobachteten die Bildung der Mannose[1]) bei der Inversion von Salepschleim und isolirten sie in Form des Hydrazons. Wir haben den Versuch wiederholt und können das Resultat bestätigen. Käufliche, gepulverte Salepwurzelknollen wurden mit der 6fachen Menge 3procentiger Schwefelsäure 4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, das Filtrat nach dem Erkalten mit Natronlauge neutralisirt und in der Kälte mit essigsaurem Phenylhydrazin versetzt. Nach einigen Minuten schied sich das Mannosephenylhydrazon als gelbgefärbter krystallinischer Niederschlag aus. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man dasselbe rein. Die Ausbeute betrug 5—6 pCt. der angewandten Salepknollen. Man kann auf diesem Wege die Mannose leicht gewinnen. Wir geben jedoch der oben beschriebenen Bereitungsweise aus Mannit wegen der besseren Ausbeute den Vorzug.

Furfurol aus Mannose.

Erhitzt man eine verdünnte, etwa 5 procentige wässrige Mannoselösung im geschlossenen Rohre 4 Stunden auf 140°, so färbt sie sich gelb, scheidet Huminsubstanzen ab und die filtrirte Lösung giebt bei der Destillation eine farblose Flüssigkeit, in welcher Furfurol sowohl durch essigsaures Anilin wie durch Phenylhydrazin[2]) nachgewiesen wurde.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 2150 und Ann. Chem. Pharm. 249, 256. Das Phenylhydrazon der Mannose habe ich zuerst (diese Berichte XX, 832) beschrieben, ohne es zu benennen, weil ich über die Natur der Verbindung, welche sich von den Hydrazonen der gewöhnlichen Zuckerarten durch ihre geringe Löslichkeit wesentlich unterscheidet, im Unklaren war. Ohne mehr als ich über die Constitution des Körpers zu wissen, hat Hr. Tollens denselben in seinem Handbuche der Kohlenhydrate als Isomannitose bezeichnet. Für die Zwecke eines Lehrbuchs mag das nothwendig gewesen sein. Aber Hr. Tollens hält auch an diesem Namen fest, nachdem Hirschberger und ich die Bezeichnung Mannose eingeführt haben. Die Wahl des Namens ist das unbestrittene Recht des Entdeckers und da ein zweiter Name für eine neue Verbindung mindestens überflüssig ist, so glaube ich Hrn. Tollens ersuchen zu dürfen, seine Bezeichnung fallen zu lassen. E. Fischer.

[2]) Auch für die quantitative Bestimmung des Furfurols ist das in Wasser unlösliche und sofort entstehende Phenylhydrazon sehr geeignet. Fischer.

Lävulinsäure aus Mannose.

Zur Ersparung von Material haben wir die Probe mit Mannosephenylhydrazon ausgeführt. 10 g desselben wurden mit 30 g rauchender Salzsäure zersetzt, die vom salzsauren Phenylhydrazin abfiltrirte Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und 20 Stunden im Wasserbade erwärmt. Dabei schied sich 1 g Huminsubstanzen ab und aus dem Filtrate wurde die Lävulinsäure nach der Vorschrift von Wehmer und Tollens[1]) als Silbersalz isolirt. Wir erhielten 0.06 g umkrystallisirtes Silberlävulat.

0.0522 g Silbersalz gaben 0.0250 g Silber.

	Ber. für $C_5H_7O_3Ag$	Gefunden
Ag	48.43	47.89 pCt.

Bekanntlich unterscheiden sich Lävulose und Dextrose durch die Schnelligkeit, mit welcher sie durch Erwärmen mit Salzsäure zerstört werden. Nach den Beobachtungen von Sieben[2]) wird die erstere durch 7.5 procentige Salzsäure schon beim 3 stündigen Erwärmen auf dem Wasserbade völlig zersetzt, während Dextrose unter diesen Bedingungen grösstentheils erhalten bleibt. Dasselbe gilt für die Mannose.

0.25 g derselben wurden mit 32 ccm 7.5 procentiger Salzsäure 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Dabei färbte sich die Flüssigkeit gelb und schied nur wenig Huminsubstanzen ab. Im Filtrate wurde nach dem Neutralisiren die unveränderte Mannose mit Fehling'scher Lösung bestimmt. Von den angewandten 0.25 g waren 0.18 g unverändert geblieben.

Mannosecarbonsäure.

Aehnlich den bekannten Zuckerarten, verbindet sich die Mannose mit Blausäure. Wendet man die Materialien rein an, so tritt die Reaction erst nach tagelangem Erhitzen, in der Regel ganz plötzlich ein und führt zu einem dunklen, stark verunreinigten Producte. Vorzügliche Dienste leistet aber hier ein geringer Zusatz von Ammoniak, wie dies Kiliani[3]) bei der Galaktose und Arabinose beobachtet hat.

Dem entspricht folgendes Verfahren:

50 g Mannose, 250 g Wasser und 18 ccm wasserfreie Blausäure werden in einer gut verschlossenen Flasche gemischt und mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt. Bei gewöhnlicher Temperatur beginnt die Reaction nach einigen Stunden und macht sich durch die Abscheidung eines weissen flockigen Niederschlages bemerkbar. Nach 3 Tagen ist die Flüssigkeit durch Abscheidung des festen Productes in

---

[1]) Liebig's Ann. Chem. Pharm. 243, 314.
[2]) Zeitschr. für analyt. Chem. 24, 138.
[3]) Diese Berichte XXI, 916.

einen dicken, schwach gelb gefärbten Brei verwandelt. Zur Vollendung der Reaction erwärmt man jetzt das verschlossene Gefäss 4 Stunden auf 50°.

Der Niederschlag ist nach dem Verhalten gegen Alkalien und gegen Eisensalze das Amid der Mannosecarbonsäure. Dasselbe löst sich leicht in heissem Wasser und scheidet sich nach dem Entfärben der Flüssigkeit mit Thierkohle auf Zusatz von Alkohol beim Erkalten als weisses Pulver ab, welches unter dem Mikroskope keine deutliche krystallinische Structur verräth und bei 182—183° unter Gelbfärbung und Gasentwicklung schmilzt.

Die vom Amid abfiltrirte Lösung enthält grosse Mengen von Ammoniumsalz.

Das Cyanid der Mannose wurde nicht beobachtet; dasselbe geht offenbar unter den obigen Versuchsbedingungen durch Wasseraufnahme in das Amid und Ammoniumsalz der Carbonsäure über.

Die letztere wird am besten als Baryumsalz isolirt. Zu dem Zwecke verdampft man das Product, welches durch die Einwirkung der Blausäure auf den Zucker entstanden ist, ohne vorhergehende Isolirung des Amides, auf dem Wasserbade, bis alle Blausäure entfernt ist. Der braune Rückstand wird mit Wasser verdünnt, mit 80 g krystallisirtem Barythydrat versetzt und wiederum verdampft, bis der Ammoniakgeruch verschwunden ist. Dabei entsteht das schwerlösliche Barytsalz der Mannosecarbonsäure. Dasselbe wird durch Kochen mit 4 L. Wasser gelöst, wobei nur eine kleine Menge von braunen Substanzen zurückbleibt. Zur Fällung des überschüssigen Baryumhydroxydes behandelt man die Lösung mit Kohlensäure, entfärbt mit Thierkohle und verdampft das nahezu farblose Filtrat bis zur beginnenden Krystallisation. Beim Erkalten scheidet sich das Barytsalz nahezu vollständig als farbloser Niederschlag ab, welcher unter dem Mikroskope betrachtet, aus undeutlich krystallisirten kugeligen Aggregaten besteht. Die Mutterlauge liefert beim Versetzen mit Alkohol und Aether noch eine kleine Menge des Salzes. Aus den angewandten 50 g Mannose (roher Syrup) erhielten wir 71 g des Barytsalzes, was 87 pCt. der theoretischen Ausbeute entspricht, wenn man die angewandte Mannose als reinen Zucker in Rechnung nimmt. In Wirklichkeit ist die Ausbeute offenbar nahezu quantitativ.

Aus heissem Wasser umkrystallisirt und im Vacuum getrocknet, gab das Barytsalz folgende Zahlen:

0.2842 g gaben 0.1121 g Baryumsulfat.

	Ber. für $(C_7H_{13}O_8)_2Ba$	Gefunden
Ba	23.33	23.18 pCt.

Das Salz ist in kaltem Wasser recht schwer, in heissem Wasser beträchtlich leichter löslich und in Alkohol unlöslich.

Zersetzt man das Barytsalz in heisser, wässriger Lösung mit der geraden ausreichenden Menge Schwefelsäure, so hinterlässt das schwach saure Filtrat beim Verdampfen einen Syrup, welcher beim längeren Stehen, oder rasch beim Behandeln mit absolutem Alkohol krystallinisch erstarrt. Diese Substanz ist das Lacton der Mannosecarbonsäure. Löst man dasselbe in heissem Alkohol und fügt dann etwas Aether zu, so scheiden sich bald warzenförmige Krystalle ab, welche aus glänzenden, büschelförmig vereinigten Nadeln bestehen und im Vacuum getrocknet die Formel $C_7H_{12}O_7$ besitzen.

0.2364 g gaben 0.3502 g Kohlensäure und 0.1251 g Wasser.

	Ber. für $C_7H_{12}O_7$	Gefunden
C	40.38	40.39 pCt.
H	5.77	5.87 »

Das Lacton ist in Wasser sehr leicht, in absolutem Alkohol ziemlich schwer und in Aether gar nicht löslich. Es reagirt neutral und schmilzt bei 148—150°.

Neben demselben erhielten wir zuweilen in geringer Menge ein anderes Product, welches in absolutem Alkohol leichter löslich ist, bei 167—169° unter Gasentwickelung schmilzt und sauer reagirt. Dasselbe ist wahrscheinlich die freie Mannosecarbonsäure.

Da das Lacton der Mannosecarbonsäure ungefähr denselben Schmelzpunkt zeigt wie das von Kiliani beschriebene Lacton der Dextrosecarbonsäure [1]), so konnte man an die Identität beider Körper denken. Wir haben deshalb das letztere nach der Vorschrift von Kiliani dargestellt. Wie zu erwarten war, findet die Addition von Blausäure an die Dextrose ebenfalls viel leichter statt, wenn man etwas Ammoniak zusetzt. Die Reaction erfolgt dann auch bei gewöhnlicher Temperatur, aber die Erscheinungen sind anders, als bei der Mannose. Es scheidet sich kein Amid ab und nach dem Verseifen mit Baryumhydroxyd erhält man ein Barytsalz, welches beim Verdampfen der Lösung als Syrup zurückbleibt und sich in Wasser wieder leicht löst. Das stimmt mit den Beobachtungen von Kiliani überein, der ebenfalls kein krystallisirtes Barytsalz beobachtet hat. Die Carbonsäuren von Mannose und Dextrose sind demnach offenbar verschieden; ebenso unterscheiden sich die Lactone, trotz des fast gleichen Schmelzpunktes, durch die Art des Krystallisirens.

Umwandlung der Mannosecarbonsäure in normale Heptylsäure.

35 g Barytsalz werden mit 250 g Jodwasserstoffsäure (vom Siedep. 127°) und 10 g rothem Phosphor 5 Stunden am Rückflusskühler gekocht, dann die dunkle Lösung mit der doppelten Menge

[1]) Diese Berichte XIX, 767.

Wasser verdünnt und das abgeschiedene Oel mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung, durch Schütteln mit Quecksilber vom Jod befreit, hinterliess beim Verdampfen 27 g eines Oeles, welches viel Jodverbindungen enthielt. Um letztere zu zerstören, wurde das Product mit verdünnter Schwefelsäure vermischt und in der Kälte unter Umschütteln mit kleinen Mengen von Zinkstaub versetzt. Nachdem das Gemisch 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur gestanden, wurde es mit Wasserdampf destillirt. Dabei ging ein farbloses, leichtes, stark sauer reagirendes Oel über. Das Destillat wurde in der Kälte vorsichtig mit Barytwasser schwach alkalisch gemacht, dann sofort mit Kohlensäure behandelt und mit Aether extrahirt. Der letztere hinterliess beim Verdampfen nur 2 g eines neutralen Oeles, welches wahrscheinlich Heptolacton ist.

Aus der filtrirten, wässrigen Lösung wurden 7 g heptylsaurer Baryt gewonnen. Das Salz krystallisirte aus heissem Wasser in sternförmig vereinigten, glänzenden Nadeln und zeigte an der Luft getrocknet die Zusammensetzung, $(C_7H_{13}O_2)_2Ba$.

0.2506 g gaben 0.1485 g Baryumsulfat.

Ber. für $(C_7H_{13}O_2)_2Ba$	Gefunden
34.68	34.84 pCt.

Die Bestimmung der Löslichkeit ergab:

3.7864 g der bei 13° durch 8stündige Digestion des gepulverten Salzes mit einer ungenügenden Menge Wasser bereiteten Lösung hinterliessen 0.0321 g Baryumcarbonat; mithin enthielten 100 Theile Lösung 1.70 Theile Barytsalz, während Kiliani [1]) 1.67 und Fischer und Tafel [2]) 1.76 Theile für normalen heptylsauren Baryt fanden.

Das Calciumsalz krystallisirte beim Verdunsten der wässrigen Lösung in feinen glänzenden Nadeln, welche im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet die Zusammensetzung $(C_7H_{13}O_2)_2Ca + H_2O$, haben.

0.2315 g verloren bei 110° 0.0127 g Wasser.
0.1231 g verloren bei 110° 0.0069 g Wasser.

Ber. für $(C_7H_{13}O_2)_2 . Ca + H_2O$		Gefunden I.	Gefunden II.
H_2O	5.69	5.49	5.61 pCt.

0.1162 g der getrockneten Substanz gaben 0.0221 g Calciumoxyd.

Ber. für $(C_7H_{13}O_2)_2 . Ca$		Gefunden
Ca	13.43	13.60 pCt.

100 Theile der bei 13° nach dem obigen Verfahren bereiteten Lösung enthielten 1.26 Theile wasserfreies Salz; Schorlemer und Grimthaw [3]) fanden für die bei 8.5° gesättigten Lösung 0.9046 Theile.

---

[1]) Diese Berichte XIX, 1130.
[2]) Diese Berichte XX, 2175.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 170, 146.

Die aus dem reinen Barytsalze bereitete freie Säure zeigte den Siedepunkt 222—223° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) und erstarrte in einer Mischung von Salz und Eis sofort zu grossen blättrigen Krystallen.

Nach diesen Resultaten ist die Säure unzweifelhaft normale Heptylsäure.

Oxydation der Mannose.

Die Umwandlung der Mannose in normale Heptylsäure beweist, dass dieselbe eine Aldehydgruppe enthält. In der That wird der Zucker in wässriger Lösung von Brom ebenso leicht oxydirt, wie die Dextrose. Dabei entsteht eine Carbonsäure, welche von der Gluconsäure verschieden zu sein scheint, deren Salze wir aber noch nicht krystallisirt erhielten.

Ebenso wird die Mannose von Salpetersäure oxydirt. Ob dabei Zuckersäure oder eine isomere Verbindung entsteht, müssen weitere Versuche entscheiden.

Glucosazon aus Mannose.

Das Mannosephenylhydrazon verwandelt sich beim längeren Erhitzen seiner wässerigen Lösung mit überschüssigem, essigsaurem Phenylhydrazon in ein Osazon, welches wir für isomer mit dem Glucosazon hielten und deshalb in der ersten Mittheilung unter dem Namen Phenylmannosazon beschrieben haben. Wir fanden für diese Verbindung einen etwas höheren Schmelzpunkt und eine grössere Löslichkeit in Aceton, als bei Glucosazon. Diese Beobachtungen sind nicht richtig. Unser damaliges Präparat war nicht genügend gereinigt. Wir haben jetzt die Verbindung in grösserer Quantität hergestellt, durch öfteres Auskochen mit ungenügenden Mengen absoluten Alkohols und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol gereinigt. Das Präparat schmolz dann gleichzeitig mit reinem Phenylglucosazon an demselben Thermometer, genau bei derselben Temperatur, und zwar bei 205—206° unter Zersetzung. Aus Alkohol krystallisirt es in denselben äusserst feinen, büschelförmig verwachsenen, gelben Nadeln. In Eisessig gelöst, dreht es das polarisirte Licht nach links, durch Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) wird es in das Glucoson verwandelt und mit Zinkstaub und Eisessig reducirt, liefert es endlich reichliche Mengen von krystallisirtem, essigsaurem Isoglucosamin. Wir zweifeln deshalb nicht daran, dass die Verbindung identisch mit dem Phenylglucosazon ist.

Constitution der Mannose.

Die Mannose ist ein Oxydationsproduct des Mannits. Sie liefert ferner, mit Blausäure behandelt, die Mannosecarbonsäure und diese ist ein Abkömmling der normalen Heptylsäure.

Daraus folgt, dass die Mannose der Aldehyd des Mannits ist und dieselbe Constitution besitzt, wie die Dextrose. Mit der letzteren ist sie durch zwei Uebergänge, durch die Umwandlung in Mannit und in Phenylglucosazon verknüpft.

Dextrose und Mannose bieten also in der Zuckergruppe das erste Beispiel von zwei Isomeren, welche gleiche Structur besitzen und in einander übergeführt werden können. Für die Erklärung dieser Isomerie stellen wir uns ganz auf den Boden der Le Bel-van't Hoff-schen Theorie. Die Formel CHO . CHOH . CHOH . CHOH . CHOH . CH_2OH enthält 4 asymmetrische Kohlenstoffatome. Es scheint uns zweckmässig, dieselben durch die Zeichen as_1, as_2, as_3 und as_4 (abgeleitet von asymmetrisch) zu unterscheiden, und zwar in folgender Reihenfolge:

$$CHO\,.\,\underset{as_1}{CHOH}\,.\,\underset{as_2}{CHOH}\,.\,\underset{as_3}{CHOH}\,.\,\underset{as_4}{CHOH}\,.\,CH_2OH.$$

Jedes dieser vier asymmetrischen Kohlenstoffatome bedingt die Existenz von zwei geometrischen Isomeren, so dass deren nicht weniger als 16 durch die Theorie vorhergesehen werden [1]).

Aus dem vorliegenden experimentellen Material lässt sich nun leicht beweisen, dass die Isomerie von Dextrose und Mannose durch das Kohlenstoffatom as_1 bedingt ist. Die Phenylhydrazone der beiden Zucker sind total verschieden, aber sie verwandeln sich beide mit der grössten Leichtigkeit in dasselbe Osazon. Das letztere besitzt nun die Structurformel:

$$HC(N_2HC_6H_5)\,.\,C(N_2HC_6H_5)\,.\,\underset{as_1}{CHOH}\,.\,\underset{as_2}{CHOH}\,.\,\underset{as_4}{CHOH}\,.\,CH_2OH,$$

in welcher der Kohlenstoff as_1 seine Asymmetrie eingebüsst hat.

Da es in hohem Grade unwahrscheinlich ist, dass bei der Osazonbildung, welche so leicht und verhältnissmässig so glatt erfolgt, die Kohlenstoffatome as_2, as_3, as_4 ihre Anordnung verändern, so muss man annehmen, dass die Verschiedenheit von Mannose und Dextrose nur auf der Asymmetrie des Kohlenstoffs as_1 beruht.

Da die Dextrose viel stärker nach rechts dreht, als das Isomere, so darf man weiter die erstere als die rechtsdrehende, das zweite als die linksdrehende Modification desselben Systems betrachten. Dass die Mannose bezüglich der beobachteten Drehung nicht der directe Antipode der Dextrose ist, erklärt sich aus dem Einflusse der drei Kohlenstoffe as_2, as_3, as_4, welche bei beiden Zuckerarten dieselbe Anordnung haben.

Die Isomerie der beiden Zucker bleibt erhalten bei der Anlagerung von Blausäure und wahrscheinlich auch bei der directen

[1]) Vergl. van't Hoff: Dix années dans l'histoire d'une théorie, p. 54 u. ff.

Oxydation zu Carbonsäure; sie wird dagegen aufgehoben bei der Umwandlung in Mannit. Im letzteren Falle muss also bei einer Verbindung durch die Addition des Wasserstoffs eine Veränderung in der räumlichen Anordnung der Gruppe CHOH.CHO stattfinden. Bedenkt man, dass die Reduction der Mannose rasch verläuft und grosse Mengen von Mannit liefert, während die Dextrose von dem Reductionsmittel nur sehr langsam angegriffen und nur zum kleinsten Theile in Mannit umgewandelt wird, so scheint der Schluss berechtigt, dass die Mannose auch nach der geometrischen Anordnung der wahre Aldehyd des Mannits ist, dass dagegen die Dextrose einem geometrisch isomeren sechswerthigen Alkohol entspricht.

Ob Dextrose und Mannose sich in ähnlicher Weise verbinden, wie Rechts- und Linksweinsäure zu Traubensäure, müssen spätere Versuche entscheiden.

Die vorliegenden Beobachtungen beweisen, dass man auch bei so komplicirten Verbindungen, wie den Zuckerarten, von verschiedenen asymmetrischen Kohlenstoffatomen eines markiren und seinen Einfluss durch Aufhebung der Asymmetrie eliminiren kann. Wir zweifeln nicht daran, dass das Gleiche auch für die übrigen gelingen wird, und dass man in Zukunft hier die Asymmetrie gerade so, wie früher die Structurisomerie experimentell verfolgen wird.

---

77. Richard Stierlin: Zur Kenntniss der »Benzile«.

(Eingegangen am 6. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor kurzer Zeit wiesen V. Meyer[1]) und K. Auwers nach, dass die Verbindung

$$\begin{array}{c} C_6H_5 . \underset{\cdot\cdot}{C} . \underset{\cdot\cdot}{C} . C_6H_5 \\ H . O . N \quad N . O . H \end{array}$$

in zwei Modificationen besteht, welche auch in ihren Derivaten verschieden sind, aber sich in allen Reactionen ganz gleich verhalten, so dass man dazu geführt wird, die Verschiedenheit derselben durch abweichende Configuration bei gleicher Structur zu erklären.

Es schien nun von Interesse, zu prüfen, ob diese Erscheinung bei Dioximen anderer »Benzile« wiederkehrt oder ob sie nur auf die Benzildioxime beschränkt sei.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 784.

Ich untersuchte daher auf Veranlassung von Hrn. Geheimrath V. Meyer das schon bekannte Anisil und das bislang noch nicht dargestellte *p*-Tolil auf die Existenz isomerer Dioxime.

Bevor ich jedoch zur Beschreibung der eigentlichen Versuche übergehe, möchte ich mir erlauben, eine Bemerkung über die Darstellung des Anisils resp. des Anisoïns vorauszuschicken. Anisoïn wird nach der Vorschrift von Bösler[1]) in der Weise dargestellt, dass man Anisaldehyd mit einer alkoholischen Lösung von Cyankalium längere Zeit kocht und nachher das Gemisch ruhig stehen lässt; nach ein bis zwei Tagen beginnt dann die Ausscheidung des Anisoïns.

Ich habe nun beobachtet, dass sich zuweilen die Lösung beim Stehen in zwei Schichten trennt, in eine obere bräunlich-rothe und eine untere farblose. In diesem Falle beginnt dann die Ausscheidung des Anisoïns erst nach langer Zeit oder sie tritt gar nicht ein. Diese Uebelstände lassen sich nun sehr leicht und sicher vermeiden, wenn man das Gemisch gleich nach dem Kochen unter Abkühlung 15 bis 20 Minuten gehörig durchschüttelt. Das Anisoïn scheidet sich dann sofort und in ziemlich reichlicher Menge aus.

Versuche mit Anisil.

Anisildioxim: $CH_3O.C_6H_4.\underset{\underset{HON}{\|}}{C}.\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}.C_6H_4.OCH_3$

Man löst Anisil in möglichst wenig heissem Methylalkohol auf, fügt einen Ueberschuss an salzsaurem Hydroxylamin und ein bis zwei Tropfen concentrirter Salzsäure hinzu und digerirt das Gemisch auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Nach 2—2½ Stunden beginnt die Ausscheidung eines krystallinischen Pulvers, dessen Menge rasch zunimmt. Um diesen Körper, der ein Dioxim des Anisils darstellt, völlig zu reinigen, braucht man ihn nur mit verdünntem Alkohol auszuwaschen und zu trocknen. In seinen Eigenschaften ähnelt er ganz dem α-Benzildioxim, er ist fast unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol, löst sich in der Wärme in Eisessig und scheidet sich beim Erkalten wieder aus, in verdünnter Natronlauge löst er sich farblos auf. Der Schmelzpunkt liegt bei 217°.

Analyse:

I. 0.1893 g Substanz gaben 0.4442 g Kohlensäure und 0.0932 g Wasser.
II. 0.1372 g Substanz gaben 0.3251 g Kohlensäure und 0.0712 g Wasser.
III. 0.2222 g Substanz gaben 19.1 ccm Stickstoff bei 24° und 754 mm Druck.

Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O_4$		Gefunden I.	II.	III.	
C	64.00	63.97	64.57	—	pCt.
H	5.33	5.44	5.75	—	»
N	9.33	—	—	9.56	»

[1]) Diese Berichte XIV, 327.

Da die Bildung des Anisildioxims nur allmählich vor sich geht, muss die Digestion auf dem Wasserbade längere Zeit fortgesetzt werden, dabei thut man gut, das gebildete Dioxim von Zeit zu Zeit abzufiltriren, dem Filtrat von Neuem salzsaures Hydroxylamin zuzusetzen und weiter zu erwärmen.

Auch hier bildet sich — gerade so wie beim Benzildioxim — noch ein zweites Dioxim, das in Alkohol leicht löslich ist und sich daher erst ausscheidet, wenn man die Mutterlauge eindampft.

In Uebereinstimmung mit der bei den Benzildioximen benutzten Nomenclatur will ich das schwer lösliche Dioxim als α-Anisildioxim und das leicht lösliche als β-Anisildioxim bezeichnen. — Die Reindarstellung des so gebildeten β-Dioxims ist indessen mit Schwierigkeiten verbunden, da sich neben demselben auch Anisilmonoxim bildet, das ähnliche Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnisse besitzt, wie das β-Dioxim; ausserdem ist dieses noch mit klebrigen Substanzen verunreinigt.

Hingegen lässt es sich sehr leicht und sofort fast völlig rein erhalten, wenn man reines α-Anisildioxim mit 2—3 Theilen absolutem Alkohol im geschlossenen Rohr während 3—4 Stunden auf 160—170° erhitzt; die Ausbeute ist fast quantitativ. Eine weitere Methode zur Darstellung von β-Dioxim ist auch noch folgende: 2 Theile Anisil werden mit 1.2 Theilen salzsaurem Hydroxylamin, 2 Tropfen concentrirter Salzsäure und 6 Theilen absolutem Alkohol während 3 Stunden im geschlossenen Rohr auf 170° erhitzt.

Das β-Anisildioxim bildet feine weisse Nadeln, schmilzt bei 195°, ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, in Natronlauge löst es sich farblos auf.

Analyse:

I. 0.1857 g Substanz gaben 0.4350 g Kohlensäure und 0.0931 g Wasser.
II. 0.1719 g Substanz gaben 14 ccm Stickstoff bei 15° und 754 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O_4$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	64.00	63.86	—	pCt.
H	5.33	5.54	—	»
N	9.33	—	9.46	»

Löslichkeitsversuch: Je ein Gewichtstheil Dioxim wurde mit der zwanzigfachen Menge 50procentigem Alkohol während einer halben Stunde am Rückflusskühler gekocht; dabei löste sich die β-Verbindung schon nach kurzer Zeit vollständig auf, während die α-Verbindung gar nicht oder jedenfalls nur zum geringeren Theil in Lösung ging, hernach wurden beide Gefässe in kaltes Wasser gestellt, dadurch wurde die β-Verbindung nicht ausgeschieden. — Um endlich noch zu prüfen, ob diese Dioxime nicht nur physikalisch, sondern auch chemisch isomer seien, stellte ich Derivate derselben dar.

Diacetylderivat von α-Anisildioxim.

Man übergiefst α-Dioxim mit der zweifachen Menge Essigsäureanhydrid und kocht das Gemisch so lange, bis sich ersteres vollständig gelöst hat. Beim Erkalten scheiden sich harte, weisse Prismen ab, welche das Diacetylderivat des α-Dioxims darstellen. Der Körper schmilzt bei 139°, ist schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig.

Analyse:

0.2317 g Substanz gaben 14.5 ccm Stickstoff bei 10° und 752 mm Druck.

Ber. für $C_{20}H_{20}N_2O_6$	Gefunden
N 7.29	7.41 pCt.

Diacetylderivat von β-Anisildioxim.

In ganz analoger Weise stellt man die Acetylverbindung vom β-Dioxim dar. Diese β-Verbindung unterscheidet sich von der α-Modification durch ihren niedrigeren Schmelzpunkt, der bei 130° liegt, sowie durch ihre leichtere Löslichkeit in Alkohol und Eisessig.

Analyse:

0.1428 g Substanz gaben 9 ccm Stickstoff bei 11° und 745 mm Druck.

Ber. für $C_{20}H_{20}O_6N_2$	Gefunden
N 7.29	7.36 pCt.

Aus diesen Versuchen folgt nun, dass in den Anisildioximen — genau so wie bei den Benzildioximen — zwei Reihen von isomeren Verbindungen vorliegen, die sowohl in physikalischer, als auch in chemischer Hinsicht von einander verschieden sind.

Darstellung von Anisilmonoxim:

$$CH_3OC_6H_4\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}.CO.C_6H_4OCH_3$$

Man löst 2 Theile Anisil in 10 Theilen Methylalkohol auf, fügt 1.2 Theile salzsaures Hydroxylamin hinzu und kocht das Gemisch während 10 Minuten auf dem Wasserbade; hernach dampft man den Alkohol ab, befreit den Rückstand vom unveränderten Hydroxylaminchlorhydrat durch Auswaschen mit Wasser, zerreibt das zurückbleibende Product mit verdünnter Natronlauge, dabei geht das Oxim in Lösung, während unangegriffenes Anisil zurückbleibt. Letzteres filtrirt man von der alkalischen Lösung ab und säuert diese mit verdünnter Salzsäure an. Das Monoxim scheidet sich dann in weissen Flocken aus, die man abfiltrirt und zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisirt.

Das Monoxim bildet weisse, zu kugeligen Aggregaten vereinigte Krystalle vom Schmp. 130°, es ist leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig.

Analyse:

I. 0.1724 g Substanz gaben 0.4264 g Kohlensäure und 0.0852 g Wasser.
II. 0.1972 g Substanz gaben 9.2 ccm Stickstoff bei 20° und 743 mm Druck.

Ber. für $C_{16}H_{15}O_4N$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	67.36	67.44	—	pCt.
H	5.26	5.45	—	»
N	4.91	—	5.21	»

Versuche mit *p*-Tolil.

Um nun die Frage in Bezug auf die Existenz isomerer Dioxime noch weiter zu verfolgen, zog ich auch Dioxime eines homologen Benzils in den Kreis meiner Untersuchungen; zu diesem Zweck stellte ich mir das bislang noch nicht bekannte Diparadimethylbenzil (*p*-Tolil) dar. Bei der Gewinnung dieser Verbindung ging ich aus von ganz reinem *p*-Xylol (das Präparat wurde von Kahlbaum in Berlin bezogen) und führte dieses, nach der Vorschrift von Grimaux und Lauth[1]), in *p*-Methylbenzaldehyd über. Von letzterem wurden 10 Theile mit 2 Theilen Cyankalium und 30 Theilen 50procentigem Alkohol gekocht; nach Verlauf von ca. 2 Stunden lässt man erkalten und schüttelt das Ganze so lange tüchtig durch, bis — nach ca. 1/4 Stunde — die Ausscheidung eines gelb gefärbten Körpers beginnt, dessen Menge sich rasch vermehrt. Das so gewonnene Product wird abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und aus verdünntem warmem Alkohol umkrystallisirt. Auf diese Weise erhält man schwach gelb gefärbte Prismen, die ein Homologes des Benzoïns, das

Diparadimethylbenzoïn oder *p*-Toluoïn,
$CH_3C_6H_4COCHOH.C_6H_4CH_3$

darstellen. Dasselbe ist nur wenig löslich in heissem Wasser, löst sich dagegen leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig und Chloroform. Der Körper schmilzt bei 88—89° und ist nicht unzersetzlich destillirbar; durch rauchende Schwefelsäure wird er schön grün gefärbt.

Analyse:

I. 0.1874 g Substanz gaben 0.5471 g Kohlensäure und 0.1129 g Wasser.
II. 0.2321 g Substanz gaben 0.6780 g Kohlensäure und 0.1465 g Wasser.

Ber. für $C_{16}H_{16}O_2$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	80.00	79.62	79.66	pCt.
H	6.66	6.67	6.97	»

Dem Benzoïn, Anisoïn u. s. w. entsprechend will ich den Körper von nun ab als Toluoïn bezeichnen.

---

[1]) Bl. 7, 233.

Mit Acetylchlorid und Benzoylchlorid giebt das Toluoïn gut krystallisirte Verbindungen; das Acetylderivat schmilzt bei 100° und das Benzoylderivat bei 119°; beide sind weiss und leicht löslich in Alkohol und Aether.

Analyse des Acetylderivats, $C_{16}H_{15}O_2(CH_3CO)$:

0.1653 g Substanz gaben 0.4629 g Kohlensäure und 0.0986 g Wasser.

	Ber. für $C_{18}H_{18}O_3$	Gefunden
C	76.59	76.34 pCt.
H	6.38	6.59 »

Analyse des Benzoylderivats, $C_{16}H_{15}O_2(C_6H_5CO)$:

0.1796 g Substanz gaben 0.5256 g Kohlensäure und 0.0956 g Wasser.

	Ber. für $C_{23}H_{20}O_3$	Gefunden
C	80.23	79.95 pCt.
H	5.80	5.91 »

p-Tolil, $CH_3C_6H_4COCOC_6H_4CH_3$.

Man kocht 1 Theil Toluoïn mit 2 Theilen concentrirter Salpetersäure auf dem Wasserbade, dabei tritt eine ziemlich heftige Reaction ein und der Krystallbrei verwandelt sich in ein gelbes Oel; durch häufiges Umschütteln sorgt man dafür, dass letzteres sich mit der Säure gut mischt.

Nach ca. $1^1/_2$—2 Stunden ist die Oxydation beendet; alsdann giesst man das Product in kaltes Wasser, filtrirt den Krystallbrei ab und zerreibt denselben mit verdünnter Natronlauge, um eventuell gebildete organische Säuren in Lösung zu bringen, während das Tolil ungelöst bleibt. Dieses wird von der alkalischen Lösung abfiltrirt, mit verdünnter Salzsäure und mit Wasser gut ausgewaschen und aus warmem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so gelb gefärbte Blättchen vom Schmp. 104—105°, dieselben sind löslich in Aether, Benzol und Eisessig. Die Ausbeute ist fast quantitativ. — Löst man etwas Tolil in wenig absolutem Alkohol, fügt etwas festes Kali hinzu und kocht, so färbt sich die ganze Masse schön violett.

Analyse:

I. 0.2233 g Substanz gaben 0.6593 g Kohlensäure und 0.1200 g Wasser.
II. 0.1972 g Substanz gaben 0.1050 g Wasser.

	Ber. für $C_{16}H_{14}O_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	80.67	80.52	— pCt.
H	5.89	5.95	5.93 »

Behandelt man Tolil nach denselben Vorschriften, wie sie für die Benzil- und Anisildioxime angegeben sind, mit salzsaurem Hydroxylamin, so erhält man auch hier 2 isomere Dioxime.

α-Tolildioxim: $CH_3C_6H_4\underset{HON}{\underset{\cdot\cdot}{C}}.\underset{NOH}{\underset{\cdot\cdot}{C}}.C_6H_4CH_3$

Bildet feine weisse Blättchen, zuweilen auch Nädelchen vom Schmp. 217°, ist in Alkohol, Aether und Eisessig nur wenig löslich.

Analyse:

I. 0.1348 g Substanz gaben 0.3560 g Kohlensäure und 0.0743 g Wasser.
II. 0.1562 g Substanz gaben 14.3 ccm Stickstoff bei 17° und 757 mm Druck.
III. 0.1902 g Substanz gaben 17 ccm Stickstoff bei 15° und 757 mm Druck.

Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O_2$		Gefunden I.	II.	III.	
C	71.64	71.95	—	—	pCt.
H	5.97	6.15	—	—	»
N	10.48	—	10.58	10.43	»

β-Tolildioxim: $CH_3C_6H_4\underset{HON}{\underset{\cdot\cdot}{C}}.\underset{NOH}{\underset{\cdot\cdot}{C}}C_6H_4CH_3$

Krystallisirt in feinen weissen Nadeln, schmilzt bei 225° und ist leicht löslich in Alkohol. Es ist bemerkenswerth, dass in dieser Reihe das leicht lösliche β-Dioxim höher schmilzt wie die schwerer lösliche α-Modification.

Analyse:

I. 0.2214 g Substanz gaben 0.5791 g Kohlensäure und 0.1242 g Wasser.
II. 0.1658 g Substanz gaben 14.8 ccm Stickstoff bei 15° und 747 mm Druck.
III. 0.2324 g Substanz gaben 20.7 ccm Stickstoff bei 16° und 754 mm Druck.

Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O_2$		Gefunden I.	II.	III.	
C	71.64	71.32	—	—	pCt.
H	5.97	6.23	—	—	»
N	10.48	—	10.28	10.30	»

Von diesen beiden Dioximen deriviren wiederum zwei verschiedene Diacetylverbindungen.

Acetylderivat vom α-Tolildioxim, $C_{20}H_{20}N_2O_4$.

Diese Acetylverbindung wird in derselben Weise dargestellt, wie das entsprechende Anisilderivat. Der Körper krystallisirt in weissen Prismen, welche bei 133—134° schmelzen.

Analyse:

0.1644 g Substanz gaben 11 ccm Stickstoff bei 8.5° und 753 mm Druck.

Ber. für $C_{20}H_{20}N_2O_4$		Gefunden
N	7.95	7.98 pCt.

Acetylderivat vom β-Tolildioxim, $C_{20}H_{20}N_2O_4$.

Dieses β-Derivat unterscheidet sich von der α-Verbindung namentlich durch seinen höheren Schmelzpunkt, der bei 144° liegt.

Analyse:

0.1968 g Substanz gaben 13.5 ccm Stickstoff bei 16° und 750 mm Druck.

	Ber. für $C_{30}H_{20}N_2O_4$	Gefunden
N	7.95	7.89 pCt.

Die Löslichkeitsverhältnisse dieser Acetylverbindungen sind nicht so verschieden wie bei den entsprechenden Benzil- und Anisilderivaten.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass sowohl homologen wie analogen »Benzilen« die Fähigkeit zukommt, isomere Dioxime zu bilden.

Desoxytoluoïn, $CH_3C_6H_4CH_2COC_6H_4CH_3$.

Zu der Auflösung von 1 Theil Toluoïn in der 3—4fachen Menge 75procentigem Alkohol fügt man ½ Theil Zink hinzu, erhitzt zum Sieden, lässt nach und nach 2 Theile 85procentigen, mit Salzsäuregas gesättigten Alkohol zufliessen und kocht das Ganze während 2 bis 3 Stunden. Hernach filtrirt man vom überschüssigen Zink ab; beim Erkalten scheiden sich dann aus der Lösung weisse Nadeln ab, die man zur vollständigen Reinigung aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Der Körper schmilzt bei 102°, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich dagegen in Aether und Benzol.

Analyse:

I. 0.2207 g Substanz gaben 0.6931 g Kohlensäure und 0.1434 g Wasser.
II. 0.1745 g Substanz gaben 0.5500 g Kohlensäure und 0.1147 g Wasser.

	Ber. für $C_{16}H_{16}O$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	85.71	85.63	85.95 pCt.
H	7.14	7.24	7.27 »

Durch Natriumalkoholat wird das Desoxytoluoïn braunroth gefärbt.

Benzyldesoxytoluoïn, $C_{16}H_{15}O(C_7H_7)$.

Nach den Methoden von Victor Meyer[1]), Oelkers und Janssen lässt sich das Desoxytoluoïn auch benzyliren.

Das Benzylderivat krystallisirt in feinen, weissen Nadeln, die in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich sind und bei 92—93° schmelzen.

Analyse:

I. 0.1817 g Substanz gaben 0.5848 g Kohlensäure und 0.1205 g Wasser.
II. 0.1976 g Substanz gaben 0.6354 g Kohlensäure und 0.1262 g Wasser.

	Ber. für $C_{23}H_{22}O$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	87.89	87.78	87.70 pCt.
H	7.00	7.37	7.08 »

Göttingen. Universitätslaboratorium.

[1]) Diese Berichte XXI, 1295.

78. Robert Behrend und Karl Leuchs: Ueber Benzylderivate des Hydroxylamins.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 11. Februar.)

Die Beobachtung eigenthümlicher Isomerieverhältnisse, welche von Lossen an den Hydroxamsäuren, von V. Meyer und von Beckmann an den Oximen von Ketonen und Aldehyden gemacht sind, legen die Frage nahe, ob sich derartige Verhältnisse auch bei den durch einwerthige Alkylradicale substituirten Derivaten des Hydroxylamins wiederfinden. Von den Alkylderivaten des Hydroxylamins sind die monosubstituirten, welche das Alkyl an Sauerstoff gebunden enthalten, verhältnissmässig gut bekannt, disubstituirte sind nur ganz vereinzelt, trisubstituirte noch garnicht dargestellt. Wir haben nun eine Untersuchung der alkylirten und zwar zunächst der benzylirten Hydroxylamine begonnen und veröffentlichen die bisher gewonnenen Ergebnisse mit der Bitte, uns die weitere Bearbeitung dieses Gegenstandes für einige Zeit zu überlassen.

Dibenzylhydroxylamin vom Schmelzpunkt 123° lässt sich nach dem von Schramm (diese Berichte XVI, 2184) angegebenen Verfahren aus Hydroxylamin und Benzylchlorid in alkalischer Lösung gewinnen und zwar unter Einhaltung gewisser Versuchsbedingungen in ziemlich reichlicher Ausbeute. Benzylchlorid wirkt in alkalischer Lösung auf diesen Körper nicht weiter ein. Wenn man dagegen Dibenzylhydroxylamin mit überschüssigem Benzylchlorid einige Stunden auf 130° erhitzt, so findet eine complicirte Reaction statt. Beim Erkalten scheidet sich eine reichliche Menge von Krystallen aus (bei Anwendung von 8 g Dibenzylhydroxylamin 5.7 g), welche sich als die Chlorhydrate von Tribenzyl- und Dibenzylamin erweisen.

Das erstere wurde durch seinen bei 91.5° liegenden Schmelzpunkt und die Analyse als solches erkannt.

	Gefunden	Ber. für $N(C_7H_7)_3$
C	87.60	87.80 pCt.
H	7.45	7.32 »
N	4.89	4.88 »

Das Dibenzylamin wurde in Gestalt seines salzsauren Salzes analysirt.

	Gefunden	Ber. für $NH(C_7H_7)_2HCl$
C	71.90	71.95 pCt.
H	7.04	6.85 »
Cl	15.21	15.20 »

Das Platindoppelsalz besass den berechneten Platingehalt (13.73 pCt.), der Harnstoff zeigte den Schmelzpunkt 124—125°, welcher für unsymmetrischen Dibenzylharnstoff angegeben wird.

Das von den salzsauren Salzen durch Filtration getrennte Benzylchlorid enthielt Benzaldehyd gelöst, welcher durch die Bisulfitverbindung isolirt und durch Geruch, Siedepunkt, sowie durch Darstellung des bei 157° schmelzenden Phenylhydrazons identificirt wurde.

Nach dem Verjagen des Benzylchlorids hinterbleibt ein basisches Oel, welches ein in Alkohol leicht lösliches Chlorhydrat bildet und Fehling'sche Lösung in der Wärme reducirt. Ausbeute und Eigenschaften desselben gestatteten bisher keine eingehendere Untersuchung; möglicherweise liegt hier ein Tribenzylhydroxylamin vor.

Benzoylchlorid wirkt auf Dibenzylhydroxylamin leicht ein, das entstehende Dibenzylbenzoylhydroxylamin krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 97°. Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird es in Dibenzylhydroxylamin und Benzoësäure gespalten.

	Gefunden	Ber. für $N(C_7H_7)_2(C_7H_5O)O$
C	79.39	79.49 pCt.
H	6.20	6.00 »
N	4.49	4.43 »

Monobenzylhydroxylamin $NH_2 . OC_7H_7$ wurde durch Spaltung von Benzylacetoxim durch Salzsäure erhalten. Bei genauer Befolgung des von Janny (diese Berichte XVI, 175) angegebenen Verfahrens wurden nur geringe Mengen gewonnen; doch gelang es durch Einhaltung später ausführlicher zu beschreibender Versuchsbedingungen recht reichliche Ausbeuten zu erzielen. Zur näheren Charakterisirung der Basis wurde dieselbe in Benzoylhydroxylharnstoff verwandelt. Derselbe krystallisirt aus Alkohol in flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 139°.

	Gefunden	Ber. für $CO<^{NHOC_7H_7}_{NH_2}$
C	57.88	57.79 pCt.
H	6.20	6.03 »
N	17.22	16.91 »

Lässt man auf Benzylhydroxylamin in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumcarbonat die moleculare Menge Benzylchlorid einwirken, so erhält man ein Oel, aus welchem sich zwei basische und ein indifferenter Körper isoliren lassen. Die Basen bestehen aus unverändertem Benzylhydroxylamin, erkannt durch den Schmelzpunkt des daraus gewonnenen Harnstoffes, und aus einem Körper von der Zusammensetzung des Dibenzylhydroxylamins, dessen salzsaures Salz sich durch grosse Schwerlöslichkeit in Wasser auszeichnet.

Die Analyse dieses Chlorhydrates gab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $NH(C_7H_7)_2O.HCl$
C	67.40	67.32 pCt.
H	6.67	6.42 »
N	5.65	5.63 »
Cl	18.96	14.21 »

Die aus dem Salze isolirte Basis ist ölig, von dem bei 123° schmelzenden Isomeren unterscheidet sie sich durch stärker basische Eigenschaften und Verhalten gegen Reagentien.

Das oben erwähnte nichtbasische Oel scheint hauptsächlich aus Tribenzylhydroxylamin zu bestehen, wenigstens giebt die Analyse annähernd die berechneten Zahlen. Fehling'sche Lösung wird in der Wärme reducirt.

	Gefunden	Berechnet
C	81.94	83.14 pCt.
H	7.01	6.94 »
N	5.34	4.63 »

Mit dem eingehenden Studium der hier skizzirten Reactionen und Verbindungen sind wir beschäftigt.

Leipzig, den 9. Februar.

I. Chemisches Laboratorium der Universität.

---

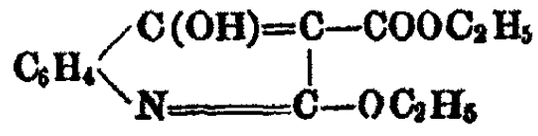
79. C. A. Bischoff: Ueber Chinolinderivate aus Orthonitrobenzoylmalonsäureester.

[Aus dem chemischen Laboratorium des baltischen Polytechnikums zu Riga.]

(Eingegangen am 13. Februar.)

Im Folgenden erlaube ich mir in Kürze über die Resultate zu berichten, welche bei der Reduction des Orthonitrobenzoylmalonsäureesters erhalten worden sind. Die ausführliche Mittheilung der einzelnen Versuche wird an einem anderen Orte erfolgen.

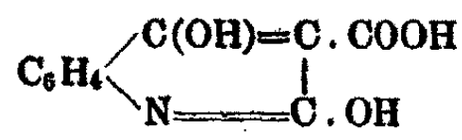
1. In absolut alkoholischer Lösung erzeugte die Einwirkung von Salzsäuregas und Zinkblechabschnitten in der Kälte den α-Aethoxy-γ-Hydroxy-β-Chinolincarbonsäureester



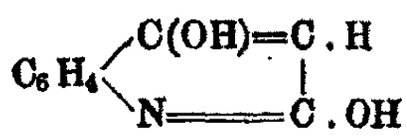
Derselbe stellt farblose kleine Nadeln dar, welche aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurden. (F.-P. 107° C.) Eisenchlorid färbt die Lösungen violett.

2. Bei Zimmertemperatur entstehen durch Einwirkung von Salzsäure und Zinkstaub wesentlich dieselben Producte wie durch Eisessig und Zinkstaub in der Hitze. Die Aufarbeitung derselben bot grosse Schwierigkeiten. Es sind Gemenge, in welchen der beschriebene Ester, ferner saure Ester und eine Dioxychinolincarbonsäure enthalten zu sein scheinen. Letztere konnte indess nur als Silbersalz isolirt werden.

Die Säure selbst muss danach die folgende Zusammensetzung haben:



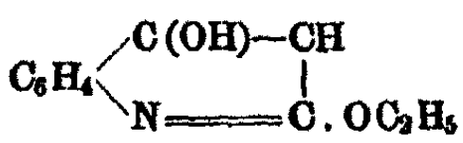
Beim anhaltenden Kochen mit concentrirter Salzsäure geht sie über in α-γ-Dioxychinolin



3. Diese Substanz wurde in einer Ausbeute von 80 pCt. dargestellt durch Reduction des Nitroesters mit granulirtem Zinn und wässrig-alkoholischer Salzsäure.

Das Dioxychinolin zeigt alle von Baeyer und Bloem[1]) und von Friedländer und Weinberg[2]) angegebenen Eigenschaften.

4. Neben diesem Körper enthielt die Reductionsmasse noch das α-Aethoxy-γ-Hydroxychinolin



welches feine farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 228° darstellt.

5. Sowohl bei der Reduction des Nitroesters, als bei der weiteren Reduction bezw. Oxydation des Dioxychinolins treten, wie theilweise schon Baeyer und Bloem beobachtet haben, verschiedene blaue und grüne Verbindungen auf.

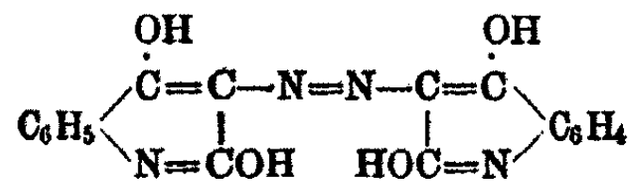
Ich habe einige derselben näher untersucht und dabei constatirt, dass keine derselben einen ächten Farbstoff darstellt. Wohl aber bin ich zu einem höchst beständigen und Seide, Wolle und ungebeizte

---

[1]) Diese Berichte XV, 2151.

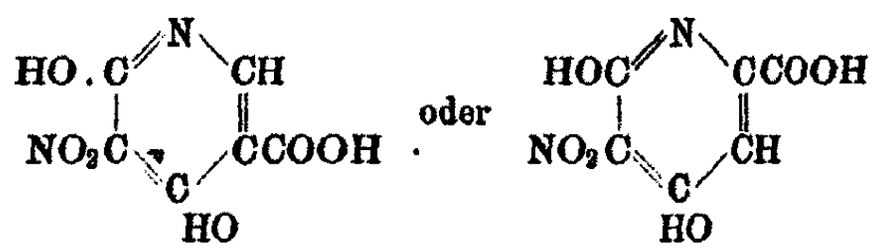
[2]) Diese Berichte XV, 2683.

Baumwolle schön lebhaft orangegelb färbenden Körper gelangt, als ich die Reduction des Nitrosodioxychinolins nicht wie Baeyer und Bloem in saurer, sondern in ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff bewirkte. Der betreffende Farbstoff ist das Äzodioxychinolin



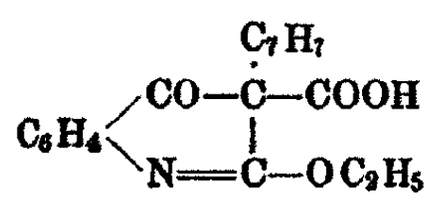
und dürfte der erste echte Chinolinazofarbstoff sein, in welchem keine Benzolreste mit der chromophoren Gruppe verbunden sind.

6. Durch Einwirkung von Salpetersäure wurde das Dioxychinolin im Pyridinring nitrirt, was daraus hervorging, dass eine Nitrodioxypyridincarbonsäure



beim Eindampfen der salpetersauren Lösung erhalten wurde.

7. Der Ringschluss erfolgte auch bei der Reduction von substituirten Nitroestern. So wurde schon vor längerer Zeit von Hrn. Siebert auf meine Veranlassung der Benzylorthonitrobenzoylmalonsäureester zu einem bei 147° schmelzenden Ketosäureester



reducirt, welcher weiter untersucht werden soll.

Riga, Februar 1889.

80. C. A. Bischoff und E. Voit: Ueber die beiden symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren.

(Eingegangen am 13. Februar.)

Die vor einiger Zeit angekündigte Untersuchung der beiden symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren[1]) ist bis auf die Spaltung in optisch active Derivate beendigt. Da indess letztere längere Zeit in Anspruch zu nehmen scheint und von anderer Seite ebenfalls das Studium der disubstituirten Bernsteinsäuren betrieben wird, geben wir im Nachfolgenden einen kurzen Auszug aus der später ausführlich zu veröffentlichenden Arbeit, deren experimentellen Theil der Eine von uns (E. Voit) im Leipziger Universitätslaboratorium geliefert hat.

Die folgenden Derivate der zweiten symmetrischen Dimethylbernsteinsäure, die Antisäure[2]) zu benennen wäre, wurden im analysenreinen Zustand gewonnen.

1. Antidimethylbernsteinsäure, F.-P. 120°, durch Verseifung des Dimethyläthenyltricarbonsäureesters. Die Trennung von der gleichzeitig entstandenen Parasäure wurde durch Umkrystallisiren aus Wasser bewirkt. Die Löslichkeit der Antisäure beträgt bei 14° C.: 1 : 33.3 Theilen (Para: 1 : 97).

Die Säure stellt concentrisch angeordnete Prismen von lebhaftem Glasglanz dar, welche eine vollkommene Spaltbarkeit senkrecht auf ihre Längsrichtung zeigen.

2. Antidimethylbernsteinsäureäthylester, Sdp. 221—222°, aus der Säure durch Behandlung mit Alkohol und Salzsäuregas erhalten. Farbloses Oel. Spec. Gewicht 1.0315 bei 15° gegen Wasser von gleicher Temperatur; zerfällt bei hoher Temperatur in Aether und Anhydrid.

3. Antidimethylbernsteinsaures Calcium, ein in kaltem Wasser unlösliches krystallinisches Pulver. Enthält 2 Moleküle Krystallwasser.

4. Antidimethylbernsteinsaures Silber, wasserfreier, am Licht unbeständiger Niederschlag.

5. Antidimethylbernsteinsäureanhydrid, F.-P. 87°, durch Erhitzen der Säure auf 200°. Mit Wasser liefert dasselbe ausschliesslich Antisäure.

6. Antidimethylbernsteinsäureimid, F.-P. 106°, durch Behandeln der Säure mit Ammoniak, geht bei 300° als wasserklares Oel

---

[1]) Diese Berichte XX, 2988.

[2]) Diese Berichte XXI, 2096.

über, das bald erstarrt und mit Kalilauge ausschliesslich die Antisäure regenerirt.

7. Antidimethylbernsteinsäureanil, F.-P. 146°, aus der Säure mit Anilin dargestellt, aus heissem Alkohol in feinen Nädelchen auskrystallisirend.

8. Antidimethylbernsteinsäuredianilid, F.-P. 222°. Kleine schneeweisse Nadeln (aus Alkohol). Dargestellt durch Einwirkung von Anilin auf das zwischen 186 und 197° überdestillirende Chlorid der Säure.

Alkoholisches Kali liefert mit diesem Anilide ausschliesslich Antisäure.

9. Antidimethylbernsteinsäure mit Brom bei 130° behandelt liefert direct unter Entweichen von Wasser und Bromwasserstoff reine Pyrocinchonsäure (F.-P. 95°).

10. Antidimethylbernsteinsäureanhydrid, (F.-P. 87°), in Chloroformlösung mit Brom auf 90° erhitzt liefert ebenfalls direct Pyrocinchonsäure.

Die Deutung dieser Vorgänge im Sinne der räumlichen Construction werden wir später besprechen.

Um festzustellen, wie weit in den Derivaten der beiden Säuren die Isomerie verfolgt werden kann, wurden folgende Abkömmlinge der Parasäure und diese selbst einer erneuten Untersuchung unterzogen.

11. Paradimethylbernsteinsäureanhydrid. a) Durch Erhitzen auf 180—196° liefert die Säure ein Anhydrid vom Schmelzpunkt 87°, welches dem der Antisäure sehr ähnlich sich verhält, dennoch aber aus 2 Körpern bestehen muss, deren Trennung nicht gelungen ist. Dieses Anhydrid liefert nämlich — je nach der Dauer des Erhitzens bei seiner Darstellung — wechselnde Mengen von Para- und Antisäure.

Je 8 g Parasäure wurden auf die angegebene Temperatur erhitzt und die aus dem Anhydrid entstandenen Säuren getrennt; wir gewannen:

nach	einer Stunde	6.6 g	Para-	und	1.2 g	Antisäure,
»	vier Stunden	5.4 g	»	»	2.5 g	»
»	acht »	1.0 g	»	»	7.0 g	»

b) Durch Behandeln mit Acetylchlorid liefert die Parasäure ein Anhydrid vom Schmelzpunkt 38°, aus welchem die ursprüngliche Säure wieder dargestellt werden kann.

12. Paradimethylbernsteinsäureimid. a) Durch Erhitzen der Säure mit Ammoniak entsteht ein zwischen 70 und 102° schmelzen-

des Gemenge, aus welchem geringe Mengen Para-, hauptsächlich aber Antisäure gewonnen wurden.

b) Aus dem Aethylester der Parasäure wurde durch Behandeln mit Ammoniak das Imid, F.-P. 78° C., gewonnen, welches aus Benzol in strahligen Krystallen sich ausschied. Mit Kali liefert dasselbe ausschliesslich parasaures Salz.

13. Paradimethylbernsteinsäureanil konnte nicht isolirt werden. Die bei 126° schmelzende Substanz, welche den Analysen zufolge das betreffende Anil sein konnte, liess sich durch alkoholisches Kali zerlegen und lieferte weiter nur ungefähr die Hälfte Parasäure, war somit ein Gemisch mit dem Anil der Antisäure in Folge einer partiellen Umlagerung.

14. Paradimethylbernsteinsäuredianilid, F.-P. 235°. Wie sub 8. dargestellt, ist in Bezug auf Aussehen und Löslichkeit dem Anilid der Antisäure sehr ähnlich, liefert aber bei 120° mit alkoholischem Kali nur parasaures Salz.

15. Paradimethylbernsteinsäure und Brom gaben, analog wie sub 9. behandelt, stets direct Pyrocinchonsäure. Eine isomere ungesättigte Säure wurde weder aus der Parasäure noch deren Anhydrid, noch durch die Einwirkung von Chlor auf den Dimethyläthenyltricarbonsäureester erhalten. Das aus letzterem entstandene chlorhaltige Oel lieferte bei der Verseifung: Dimethyläthenyltricarbonsäure, Pyrocinchonsäure, Para- und Antidimethylbernsteinsäure.

Die Zusammenstellung dieser Resultate mit denen, zu welchen die HHrn. Otto, Hell und Zelinsky bei Anwendung anderer Methoden gekommen waren, die jedoch, wie ein Vergleich ergiebt, fast in allen Punkten Uebereinstimmung aufweisen, werden wir später bei der Discussion der Theorie dieser Verbindungen bringen, dann soll auch die von uns bewirkte Rückverwandlung der Anti- in die Parasäure besprochen werden.

Riga und Leipzig. Februar 1889.

81. H. Rabe: Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf β-Oxynaphtoësäure.

(Eingegangen am 12. Februar.)

Bei der Untersuchung der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf α-Oxynaphtoësäure hatte Wolffenstein[1]) im hiesigen Laboratorium sowohl Phosphorsäureäther (resp. Chloride) der α-Oxynaphtoësäure erhalten als auch die relative Stellung von Hydroxyl und Carboxyl in der α-Oxynaphtoësäure als der Salicylsäurestellung entsprechend feststellen können. Es schien mir daher von Interesse, mit der aus β-Naphtol dargestellten β-Oxynaphtoësäure Parallelversuche anzustellen. Das Ausgangsmaterial war mir freundlichst von der Firma Dr. F. v. Heyden Nachfolger überlassen worden.

β-Oxynaphtoëphosphorsäurechlorid, $C_{10}H_6(OPOCl_2)COCl$.

Mischt man 1 Theil β-Oxynaphtoësäure mit 1½ Theilen Phosphorpentachlorid, so bildet sich unter heftiger Salzsäureentwicklung ein dunkles Oel. Dasselbe wird in Ligroïn gelöst und das Lösungsmittel im Luftpumpenexsiccator zum Verdampfen gebracht, wobei die Substanz in atlasglänzenden weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 38° auskrystallisirt. Die Ausbeute beträgt etwa 60—70 pCt. der berechneten.

Die Analysen ergaben:

	Gefunden I.	II.	III.	IV.	Ber. für $C_{11}H_6O_3PCl_3$
C	40.82	41.09	—	—	40.83 pCt.
H	2.47	2.10	—	—	1.85 »
P	—	—	9.78	—	9.58 »
Cl	—	—	—	32.56	32.92 »

Die Reaction verläuft daher ganz ebenso wie bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Salicylsäure nach Anschütz und Moore[2]) und zwar in folgendem Sinne:

$$C_{10}H_6(OH)COOH + PCl_5 = C_{10}H_6(OPOCl_2)COCl + 2HCl.$$

Das β-Oxynaphtoëphosphorsäurechlorid zieht aus der Luft mit Begierde Wasser an und zersetzt sich damit unter Salzsäureentwicklung, so dass der Chlorgehalt der Substanz schnell abnimmt.

β-Oxynaphtoëphosphorsäure, $C_{10}H_6[OPO(OH)_2]COOH$.

Das Zersetzungsproduct des β-Oxynaphtoëphosphorsäurechlorids mit Wasser wird am besten dargestellt, indem man ersteres auf Porzellan der Luft aussetzt. Nach etwa zwei Tagen ist fast quantitativ ein

[1]) Diese Berichte XXI, 1186.

[2]) Annalen der Chemie 239, 314.

äusserlich wenig verändertes Product entstanden, welches von etwas unverändertem Chlorid durch Ausziehen mit Ligroïn befreit wird. Das Umwandlungsproduct schmilzt bei 156° und stellt die β-Oxynaphtoëphosphorsäure dar. Krystallisirt lässt sie sich erhalten durch Lösen in Aceton, Zusetzen von Benzol bis zur beginnenden Trübung und Abdestilliren des Acetons, wobei sie in weissen, büschelförmig gruppirten Nadeln von dem angegebenen Schmelzpunkt erscheint. Die Reaction vollzieht sich nach der Gleichung:

$$C_{10}H_6(OPOCl_2)COCl + 3H_2O = C_{10}H_6[OPO(OH)_2]COOH + 3HCl.$$

Die β-Oxynaphtoësäure ist sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aceton löslich, schwer in Benzol, fast gar nicht in Ligroïn. Ihre mit Ammoniak neutralisirte Lösung giebt mit den Lösungen der Silber-, Kupfer-, Blei- und Eisenoxydsalze Niederschläge. Das Silbersalz ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_6O_6PAg_3$
Ag	54.83	55.01 pCt.

Die Darstellung der Salze der β-Oxynaphtoëphosphorsäure muss schnell und vorsichtig geschehen, da sowohl die Lösung der Säure als des Ammoniaksalzes in Wasser schon nach wenigen Stunden Phosphorsäure abspaltet. Beim Kochen geht die Zerlegung schon nach wenigen Minuten quantitativ in Phosphorsäure, Kohlensäure und β-Naphtol vor sich.

Diäthyläther der β-Oxynaphtoëphosphorsäure, $C_{10}H_6[OPO(OC_2H_5)_2]COOH$.

Die Lösung des β-Oxynaphtoëphosphorsäurechlorids in absolutem Alkohol giebt beim Verdunsten des Alkohols unter gleichzeitiger Wasseraufnahme aus der Luft wasserklare rhomboëdrische Krystalle vom Schmelzpunkt 113°, die in Alkohol und Aether löslich sind. Die Formel ergiebt sich aus folgenden Analysen:

	Gefunden I.	Gefunden II.		Ber. für $C_{15}H_{17}O_6P$
C	55.08	55.42	—	55.55 pCt.
H	5.36	5.19	—	5.24 »
P	—	—	9.38	9.56 »

Beim längeren Kochen mit Wasser zerlegt sich die Verbindung in Kohlensäure, Phosphorsäure, β-Naphtol und Alkohol.

Das Silbersalz dieser Säure, $C_{10}H_6[OPO(OC_2H_5)_2]COOAg$ erhält man beim Vermischen der durch kohlensaures Ammoniak neutralisirten Diäthyläthersäure mit Silbernitrat. Die zuerst entstehende milchige Fällung verwandelt sich dabei alsbald in gut ausgebildete abgestumpfte Prismen, welche ergaben:

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{16}O_6PAg$
Ag	24.70	25.05 pCt.

Einwirkung weiterer Moleküle Phosphorpentachlorid auf β-Oxynaphtoëphosphorsäurechlorid.

Beim Kochen im offenen Gefäss ist Phosphorpentachlorid ohne Einwirkung auf β-Oxynaphtoëphosphorsäurechlorid. Wird dagegen im zugeschmolzenen Rohr während 5 Stunden ein Gemisch von 1 Molekül β-Oxynaphtoëphosphorsäurechlorid und 1 Molekül Phosphorpentachlorid auf 160° erhitzt, so resultirt ein Oel, das nach Entfernung des gebildeten Phosphoroxychlorids in der Kälte nicht erstarrt, mit dem β-Oxynaphtoëphosphorsäuretrichlorid nich tidentisch ist, durch Feuchtigkeit aber gleichfalls in β-Oxynaphtoëphosphorsäure übergeht. Wahrscheinlich ist dasselbe β-Oxynaphtoëphosphorsäurepentachlorid, $C_{10}H_6(OPOCl_2)CCl_3$, das sich gemäss folgender Gleichung bildet:

$$C_{10}H_6(OPOCl_2)COCl + PCl_5 = POCl_3 + C_{10}H_6(OPOCl_2)CCl_3.$$

Doch ist die Verbindung nicht weiter untersucht worden.

Bei achtstündigem Erhitzen von 1 Molekül β-Oxynaphtoëphosphorsäurechlorid mit 2 Molekül Phosphorpentachlorid oder von 1 Molekül Oxynaphtoësäure mit 3 Molekül Phosphorpentachlorid im Einschmelzrohr auf 180—190° entsteht ein dunkelbraunes Oel mit olivengrüner Fluorescenz, wahrscheinlich β-Chlornaphtotrichlorid $C_{10}H_6ClCCl_3$. Die Gleichungen:

$$C_{10}H_6(OPOCl_2)COCl + 2PCl_5 = C_{10}H_6ClCCl_3 + 3POCl_3$$

und

$$C_{10}H_6(OH)COOH + 3PCl_5 = C_{10}H_6ClCCl_3 + 3POCl_3 + 2HCl$$

geben die Reactionen an. Mit Dimethylanilin und Chlorzink giebt diese Verbindung die Malachitgrünreaction.

β-Chlor-α-naphtoësäure, $C_{10}H_6\begin{cases}Cl(\beta)\\CO_2H(\alpha)\end{cases}$.

Wird die vorerwähnte Verbindung einen Tag lang der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt, so entstehen Krystalle, die aus Wasser umkrystallisirt den Schmelzpunkt 152—153° zeigen, chlorhaltig sind und Säurecharakter besitzen; die Analyse erweist sie als Chlornaphtoësäure.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{11}H_7O_2Cl$
C	63.71	—	63.92 pCt.
H	3.63	—	3.39 »
Cl	—	16.85	17.19 »

Bis jetzt sind drei Monochlornaphtoësäuren bekannt.

Ekstrand[1]) hat zwei α-Chlor-α-naphtoësäuren dargestellt, denen er die Constitution 1.4 und 1.1 zuschreibt. Die dritte rührt von

[1]) Diese Berichte XVIII, 2884 und Journ. für prakt. Chemie 38, 241.

Wolffenstein[1]) her, sie ist eine α-Chlor-β-naphtoësäure, und zwar befinden sich in derselben Chlor und Carboxyl benachbart in demselben Kern. Die von mir dargestellte Chlornaphtoësäure ist mit keiner dieser Säuren identisch, sie ist eine β-Chlor-α-naphtoësäure, wie weiter unten gezeigt werden wird. Sie ist leicht in Alkohol und Aether löslich, in Wasser löst sie sich bei 100° in 126 Theilen, bei 20° in etwa 1000 Theilen. Mit Ammoniak neutralisirt, giebt sie Fällungen mit Blei- und Silberlösungen. Das Natronsalz scheidet sich aus der wässrigen Lösung in dünnen glänzenden Blättchen aus.

β-Chlor-α-naphtoësaures Calcium, $(C_{10}H_6ClCO_2)_2Ca + 2aq$.

Durch Digeriren der alkoholischen Lösung der Chlornaphtoësäure mit Marmorpulver dargestellt, ist in 75 Theilen heissem und 150 Theilen kaltem Wasser löslich. Das Krystallwasser geht erst beim Erhitzen auf 180° vollständig fort.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $(C_{10}H_6ClCO_2)_2Ca + 2aq$
Ca	8.17	8.06	8.21 pCt.
2aq	7.12	—	7.39 »

β-Chlor-α-naphtoësäuremethyläther, $C_{10}H_6ClCO_2CH_3$

bildet sich bei zweistündigem Erhitzen von chlornaphtoësaurem Silber und Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr bei Wasserbadtemperatur. Man erhält ihn in weissen breiten spröden Prismen vom Schmelzpunkt 50°, wenn man seine alkoholische Lösung, der man zweckmässig etwas Toluol zugiebt, langsam an der Luft verdunsten lässt.

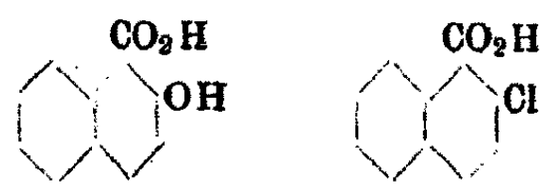
	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{11}H_9O_2Cl$
C	65.02	—	65.30 pCt.
H	4.36	—	4.08 »
Cl	—	15.83	16.09 »

Constitution der Chlornaphtoësäure.

Da das Chlor an die Stelle des Hydroxyls der β-Oxynaphtoësäure getreten ist und somit in der β-Stellung steht, war noch die Stellung des Carboxyls zu ermitteln. Zu diesem Zwecke wurde zu der in Wasser aufgeschlemmten Chlornaphtoësäure unter guter Wasserkühlung allmählich 2 procentiges Natriumamalgam bis zur alkalischen Reaction hinzugegeben und dann vom Quecksilber abfiltrirt. Beim Ansäuern mit Salzsäure scheiden sich nach einiger Zeit Nadeln ab, die erst aus Wasser, dann aus Alkohol umkrystallisirt bei 160° schmolzen, sich als chlorfrei erwiesen und auch im übrigen mit

[1]) Diese Berichte XXI, 1186.

der α-Naphtoësäure übereinstimmten. Daher steht in der Chlor-α-naphtoësäure und demzufolge auch in der β-Oxynaphtoësäure die Carboxylgruppe in α-Stellung. Nun sind im Naphtalinmolekül zwar vier α-Stellungen vorhanden, aber nur eine derselben ist einer β-Stellung benachbart. Dass in der β-Oxy-α-naphtoësäure das Carboxyl gerade diese α-Stellung einnimmt, folgt sowohl aus der violetten Eisenreaction der β-Oxynaphtoësäure wie aus der Darstellungsweise dieser Säure, welche beide der Salicylsäure entsprechen, sowie aus der Bildung von β-Naphtocumarin aus dem Aldehyd dieser Säure nach Kauffmann[1]). Daher besitzen die beiden hier besprochenen Säuren folgende specielle Constitution:



β-Oxy-α-naphtoësäure β-Chlor-α-naphtoësäure

a priori wäre auch noch die benachbarte β-Stellung für β-Oxynaphtoësäure denkbar gewesen. Aus dem thatsächlichen Befund ergiebt sich aufs Neue die grosse Regelmässigkeit, welche bei der Substitution in der Naphtalinreihe stattfindet.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

---

82. W. Pfitzinger und C. Duisberg: Ueber die Constitution der β-Naphtol-α-monosulfosäure und der β-Naphtol-A-disulfosäure (R).

(Eingegangen am 15. Februar.)

Als Beitrag zur Kenntniss von Sulfosäuren des β-Naphtols resp. β-Naphtylamins mag eine kurze Notiz über einige Beobachtungen dienen, welche von uns gelegentlich bereits im Jahre 1887 im Laboratorium der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. gemacht wurden.

1. β-Naphtol-α-monosulfosäure.

Nachdem Claus und Volz (diese Berichte XVIII, 3154) den Beweis dafür erbracht zu haben glaubten, dass die Bayer'sche so-

---

[1]) Diese Berichte XVI, 686.

genannte β-Naphtol-α-monosulfosäure (F. Bayer & Co., D. R.-P. No. 18027 (1881)) in Wirklichkeit eine β-Naphtol-β-monosulfosäure sei, suchten wir den mit den Dichlornaphtalinen geführten Beweis dadurch zu controlliren, dass wir die Bayer'schen β-Naphtolmonosulfosäuren durch Erhitzen mit Ammoniak im Autoclaven in die entsprechende β-Naphtylaminmonosulfosäure überführten, aus der gereinigten Amidosäure, deren Identität mit der durch Erhitzen von rauchender Schwefelsäure mit β-Naphtylamin (D. R.-P. No. 20760 und 29084) zuerst von der Badischen Anilin- und Sodafabrik dargestellten Säure festgestellt worden war, in bekannter Weise die Diazoverbindung darstellten und diese dann mit Zinnchlorür in der Kälte in die Hydrazinsulfosäure umwandelten. Die Hydrazinsulfosäure wurde abfiltrirt, durch Auflösen in heisser Soda von anhaftendem Zinnchlorür befreit, durch Ausfällen mit Säure und Waschen mit Wasser gereinigt und dann durch Kochen mit Kupfersulfat, bis keine Stickstoffentwicklung mehr stattfand, die Hydrazingruppe durch Wasserstoff ersetzt. Die auf diese Weise gebildete Naphtalinmonosulfosäure wurde dem Reactionsgemisch durch Kochen mit Baryumcarbonat entzogen, das Baryumsalz mit Soda in das Natronsalz übergeführt und in dieser Form mit Aetznatron im Silbertiegel verschmolzen.

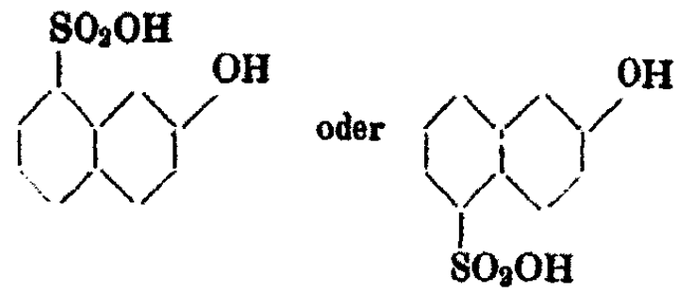
Nachdem die Schmelze in bekannter Weise mit verdünnter Schwefelsäure gekocht und von der schwefligen Säure befreit worden war, schieden sich aus der heiss filtrirten Lösung beim Erkalten glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 96° C. ab, die somit, wie ferner deren Verhalten gegen Eisenchlorid, Chlorkalk und Diazoverbindung zeigte, reines α-Naphtol waren.

Da nun in dem oben beschriebenen Verfahren eine Methode angewandt worden ist, bei der die Möglichkeit einer Atomumlagerung, zu der ja sonst die Naphtylamin- resp. Naphtolsulfosäuren so leicht neigen, auszuschliessen ist, so bedarf es keines weiteren Beweises, dass die sogenannte β-Naphtylamin-α-monosulfosäure, und da diese durch Kochen ihrer Diazoverbindung mit Wasser mit Leichtigkeit in die Bayer'sche β-Naphtolmonosulfosäure übergeführt werden kann resp. umgekehrt aus ihr entsteht, also auch diese in der That eine α-Sulfosäure des β-Naphtylamins resp. β-Naphtols ist.

Nachdem nun Witt (diese Berichte XXI, 3489[1])) gezeigt hat, dass die Bayer'sche β-Naphtol-α-monosulfosäure keine Orthoverbindung ($\beta_1 - \alpha_1$) sein kann und die Annahme einer Metaverbindung ($\beta_1 - \alpha_2$) deshalb ausgeschlossen erscheint, weil das aus der Bayer'schen Säure von uns dargestellte Dioxynaphtalin keine sonst der Meta-

[1]) Siehe Armstrong: Proceedings of the chemical society No. 61, 8.

verbindung eigenthümliche Eigenschaft zeigt, bleiben als wahrscheinliche Constitution für diese Säure nur die beiden folgenden Möglichkeiten übrig:



2. β-Naphtol-A-disulfosäure (R-Salz).

In derselben Weise wie oben beschrieben wurde versucht, einige Anhaltspunkte über die Constitution der β-Naphtoldisulfosäure (R)[1]) zu gewinnen.

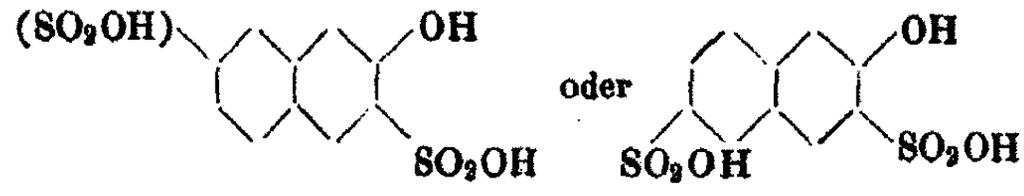
Ausgehend von dem technischen R-Salz des Handels wurde dieses durch Erhitzen mit Ammoniak im Autoclaven in die β-Naphtylamindisulfosäure R übergeführt, diese durch Umkrystallisiren gereinigt, in ihre in Wasser schwer lösliche und aus demselben in schönen hellgelben Nädelchen auskrystallisirende Diazoverbindung verwandelt, mit Zinnchlorür die Hydrazinverbindung dargestellt, diese wie oben isolirt und aus Wasser, in dem sie in der Wärme leicht löslich ist, umkrystallisirt. Sie wird so in schönen weissen Nadeln erhalten. Kocht man diese Hydrazinverbindung nun mit Kupfersulfat, so entweicht Stickstoff und es bildet sich eine Naphtalindisulfosäure.

Wird diese Naphtalindisulfosäure mit Aetznatron im Kölbchen bei 250—280° C. verschmolzen, so entstehen neben einander ein Dioxynaphtalin und eine Naphtolmonosulfosäure. Das Dioxynaphtalin wurde der angesäuerten Schmelze mit Aether entzogen und bildete nach dem Umkrystallisiren aus Wasser harte, bei 183—184° C. (uncorr.) schmelzende Nadeln. Die Naphtolmonosulfosäure krystallisirt aus der sauren Lösung als Natronsalz aus und giebt mit Diazobenzol jenen charakteristischen, der β-Naphtol-δ-monosulfosäure (Naphtolsulfosäure F)[2]) eigenen krystallinischen Farbstoff, mit α-Diazonaphtalin einen blauvioletten, in kochendem Wasser kaum löslichen Niederschlag.

Der Schmelzpunkt des Dioxynaphtalins sowie die Eigenschaft der isolirten β-Naphtolmonosulfosäure machen es wahrscheinlich, dass die von uns aus der β-Naphtylamindisulfosäure R dargestellte Naphtalindisulfosäure identisch mit der von Ebert und Merz[3]) beschriebenen α-Naphtalindisulfosäure ist, mithin der β-Naphtol- resp. β-Naphtyl-

[1]) Griess, diese Berichte XIII, 1958.
[2]) Fr. Bayer und C. Duisberg, diese Berichte XX, 1431.
[3]) Diese Berichte IX, 592.

amin-A-disulfosäure (R) eine der beiden folgenden Constitutionsformeln zukommen wird:



Elberfeld, im Februar 1889.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.

---

83. Alfred Einhorn: Zur Kenntniss der Nebenalkaloïde des Cocaïns.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der kgl. techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 15. Februar.)

Vor einiger Zeit haben die HH. C. Liebermann und F. Giesel[1]) Mittheilungen über das Verhalten der amorphen Nebenbasen des Cocaïns bei einstündigem Kochen mit Salzsäure gemacht und gezeigt, dass die Hauptmenge jener Substanzen sich hierbei in Säuren und Ecgonin spaltet. Diese Beobachtung, welche in der Technik schon seit längerer Zeit bekannt war und bisher geheim gehalten worden ist, hat die Firma C. F. Boehringer & Söhne in Waldhof bei Mannheim seiner Zeit veranlasst die Nebenalkaloïde in einer von der Liebermann-Giesel'schen Methode nur insofern abweichenden Weise zu zersetzen als dieselben nicht nur eine Stunde lang, sondern 3 bis 4 Tage mit concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbad erwärmt wurden. Die salzsaure Lösung wurde alsdann mit Wasser verdünnt, die ausgeschiedenen Säuren entfernt und das Filtrat bis zur beginnenden Krystallisation des salzsauren Ecgonins eingedampft und mit absolutem Alkohol und Aether versetzt, wobei sich die grösste Menge des salzsauren Salzes direct abschied.

Das Filtrat desselben blieb nach dem Entfernen des Alkohols und Aethers einige Monate stehen, um den Rest des Ecgoninchlorhydrates auskrystallisiren zu lassen, der hernach mit Hülfe einer Saugvorrichtung isolirt wurde, wobei dann eine syrupöse Masse zurückblieb, die beim Verdünnen mit Wasser geringe Mengen harziger Materien

[1]) Diese Berichte XXI, 3196.

ausfallen liess, die man entfernte und dann wieder zum Syrup eindunstete. Diese Masse wurde mir, nachdem sie etwa ½ Jahr sich selbst überlassen worden war, zur Untersuchung zugeschickt.

Ich habe den Syrup zunächst in viel Wasser aufgelöst, wobei sich noch weitere harzige Materien abschieden, von denen abfiltrirt wurde und erhielt nun auf Zusatz von Soda, Ammoniak oder besser Natronlauge einen hellen Niederschlag, welcher zum grössten Theil aus einer amorphen Substanz besteht, die an der Luft bald verharzt und sich dabei braun färbt, er enthält aber auch eine krystallisirende Verbindung, welche man durch Extraction mit viel absolutem Alkohol dem auf porösen Thonplatten an der Luft getrockneten Niederschlag entziehen kann und die nach dem Verdunsten des Lösungsmittels zurückbleibt. Zur Entfernung anorganischer Beimengungen wurde die Verbindung mit Wasser gekocht und unter Anwendung von Thierkohle aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, wobei sie in glänzenden weissen Nädelchen, die bei 220.5° schmelzen, erhalten wurde. Die Substanz, welche sich als chlorhaltig erwies, bot beim Verbrennen Schwierigkeiten, die darauf zurückzuführen sind, dass sich dabei eine äusserst schwer verbrennliche Kohle bildet. Da bei den verschiedenen Verbrennungen, die Hr. Dr. Cl. Gehrenbeck sowohl mit chromsaurem Blei als mit Kupferoxyd ausgeführt hat, bei welchen die Substanz auch verschiedene Male mit Platinmohr gemischt wurde, die erhaltenen Werthe für den Wasserstoff nur zwischen den Grenzen 7.05 und 7.22 pCt. schwankten, während die Werthe für den Kohlenstoff ganz beträchtliche Differenzen ergaben, ist der Kohlenstoff nach der neuen Methode von Dr. J. Messinger[1]) auf nassem Wege bestimmt worden, wobei ohne die geringsten Schwierigkeiten übereinstimmende Resultate erhalten wurden.

0.2215 g Substanz nach Messinger verbrannt lieferten 0.5776 g Kohlensäure.

0.1927 g Substanz nach Messinger verbrannt lieferten 0.5025 g Kohlensäure.

0.1903 g Substanz nach Messinger verbrannt lieferten 0.4982 g Kohlensäure.

0.1557 g	Substanz	gab	0.101	»	Wasser.					
0.2259 »	»	»	0.1512	»	»					
0.1703 »	»	»	0.108	»	»					
0.2058 »	»	»	0.1329	»	»					
0.1707 »	»	gaben	13.8	ccm	Stickstoff	bei	11°	und	732	mm Druck.
0.2077 »	»	»	16.6	»	»	»	10°	»	736	» »
0.1864 »	»	»	14.4	»	»	»	10°	»	791	» »
0.1745 »	»	»	0.0643 g	Chlorsilber.						
0.2251 »	»	»	0.0774	»	»					

[1]) Diese Berichte XXI, 2910.

	Berechnet für $C_{26}H_{39}N_3ClO$	für $C_{25}H_{39}N_3ClO$	für $C_{25}H_{30}N_3ClO$
C	71.31	70.5	70.83 pCt.
H	7.31	7.5	7.08 »
N	9.60	9.8	9.9 »
Cl	8.11	8.3	8.3 »

	Gefunden			
C	—	71.11	71.11	71.39 pCt.
H	7.21	7.21	7.05	7.22 »
N	—	9.28	9.22	9.14 »
Cl	—	—	8.97	8.6 »

Demnach ist die neue Verbindung wahrscheinlich nach der Formel $C_{26}H_{39}N_3ClO$ zusammengesetzt und wohl als der chlorhaltige Abkömmling eines Alkaloïds anzusprechen, welches, wie das bisher nur sehr selten constatirt worden ist, 3 Stickstoffatome enthält. Ich werde mich bemühen, dieses Alkaloïd in den amorphen Nebenalkaloïden des Cocaïns aufzusuchen.

Die chlorhaltige Verbindung enthält das Chlor sehr fest gebunden und wird selbst beim Erwärmen mit einer Lösung von salpetersaurem Silber nicht verändert. Mit den Halogenwasserstoffsäuren bildet sie Salze, von denen das bromwasserstoffsaure Salz aus Methylalkohol besonders schön in weissen Prismen, die meist sternförmig gruppirt sind, krystallisirt, dasselbe schmeckt intensiv bitter.

Bei der Brombestimmung wurde folgendes Resultat erhalten.

0.2139 g Substanz gaben 0.18 g Bromsilber.

Ber. für $C_{26}H_{39}N_3ClO \cdot 3\,HBr$.		Gefunden
Br	35.79	35.96 pCt.

Das Filtrat des Niederschlages, aus welchem man die chlorhaltige Verbindung isoliren kann, wurde zur weiteren Verarbeitung mit Salzsäure angesäuert, geringe Verunreinigungen durch Extraction mit Aether entfernt und eingedunstet, wobei nunmehr eine vollständig krystallinische Masse erhalten wird, die aus Kochsalz und salzsaurem Anhydroecgonin besteht, welch' letzteres sich durch Extraction mit absolutem Alkohol und Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel äusserst leicht in reinem Zustand gewinnen lässt.

Da ich etwa 6 kg des Syrups zur Verfügung hatte, bin ich in Besitz beträchtlicher Mengen Anhydroecgonins gelangt, mit welchen ich sofort meine Untersuchungen über die Spaltung desselben durch Erhitzen mit Salzsäure auf 270° wieder aufgenommen habe. Es hat sich dabei herausgestellt, dass neben Kohlenwasserstoffen, Chlormethyl, Ammoniak und Methylamin bei dieser unter starker Harzbildung und Abscheidung von Kohle verlaufenden Einwirkung zwei mit Wasserdämpfen flüchtige basische Verbindungen entstehen, welche sich vom

Ammoniak und Methylamin trennen lassen. Dieselben wurden in salzsaurer Lösung mit salpetrigsaurem Natron versetzt, dabei liefert die eine, wie schon früher beobachtet wurde eine Nitrosoverbindung, die sich durch Erwärmen mit concentrirter Salzsäure zersetzen lässt und in ein aus absolutem Alkohol krystallisirendes salzsaures Salz übergeht. Die andere Base lässt sich nach dem Entfernen der letzteren Spuren der Nitrosoverbindung, welches durch Extraction mit Aether geschehen kann, aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit unverändert abdestilliren; sie wurde in ein in Wasser schwer lösliches Golddoppelsalz übergeführt, welches bei 212° schmilzt.

Als ich zur Orientirung die erwähnten beiden Basen mit Salzsäure eindampfte und dann über Zinkstaub destillirte, resultirte ein stark nach Pyridin riechendes Destillat, welches neben einem Kohlenwasserstoff zwei neue Basen enthielt, die sich durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Goldsalze in Wasser trennen liessen. Das leichter lösliche Salz schmolz bei ca. 108°, das schwer lösliche hingegen war selbst bei 280° noch nicht zum Schmelzen zu bringen und gab bei der Goldbestimmung 46.96 pCt. Gold, während das salzsaure Pyridingolddoppelsalz 46.89 pCt. Gold enthält.

Ich bin damit beschäftigt durch das Studium der Salze die Natur dieser Pyridinbase, welche sich übrigens aus einer Lösung von übermangansaurem Kali unverändert abdestilliren lässt, genau festzustellen und möchte mir hierdurch die Bearbeitung dieses Gebietes reserviren.

---

84. C. Immerheiser: Ueber β-Phenylpyridindicarbonmonosulfosäure und β-Pyridinphenylenketonsulfosäure, als Oxydationsproducte der β-Naphtochinolinsulfosäure.

[Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität Würzburg. — No. 6.]

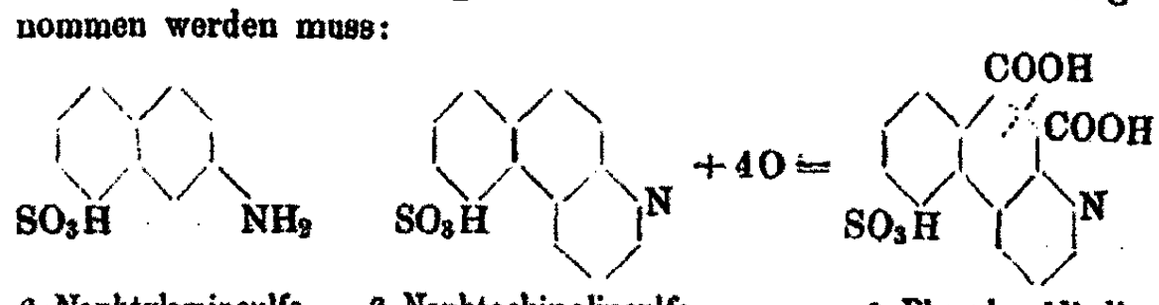
(Eingegangen am 13. Februar.)

Die β-Naphtochinolinsulfosäure wurde zuerst im Laboratorium des hiesigen technologischen Instituts[1]) vermittelst der Skraup'schen Glycerinreaction aus der schwerlöslichen Modification der β-Naphtylaminsulfosäure der Badischen Anilin- und Sodafabrik dargestellt. Nachdem von Skraup und Cobenzl[2]) die phenanthrenartige Structur der Naphtochinoline erwiesen, war es von Interesse, die Oxydations-

[1]) Diese Berichte XVIII, 201; und C. Gentil, Inaug.-Dissertation, Würzburg 1886.

[2]) Sitzungsberichte d. k. k. Akademie LXXXVII, II, 1089.

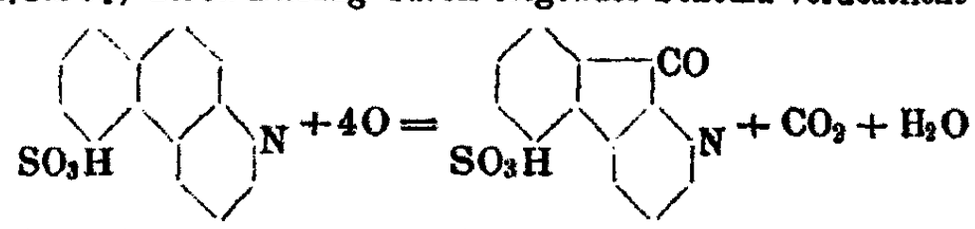
producte der β-Naphtochinolinsulfosäure zu erforschen, umsomehr, als dadurch wohl auch voraussichtlich ein Rückschluss gezogen werden konnte über die gegenseitige Stellung der NH_2- und SO_3H-Gruppe in der β-Naphtylaminsulfosäure, welche als Ausgangsproduct zur Darstellung der β-Naphtochinolinsulfosäure gedient hatte. Es war anzunehmen, dass sich bei der Oxydation die β-Naphtochinolinsulfosäure ähnlich dem β-Naphtochinolin verhalte, d. h., dass sich durch blosse Sauerstoffaddition eine β-Phenylpyridindicarbonmonosulfosäure bilden würde von der Formel $C_{13}H_9NSO_7$. In der That entsteht diese Säure, deren Bildung im Sinne nachstehenden Schemas angenommen werden muss:



β-Naphtylaminsulfosäure — β-Naphtochinolinsulfosäure — β-Phenylpyridindicarbonmonosulfosäure.

Die Entstehung dieser Säure erfolgt demnach dadurch, dass sich 4 Atome Sauerstoff an die dem mittleren Benzolring angehörenden Kohlenstoffatome anlagern; sie ist in ihrer Bildung der Diphensäure vergleichbar. Die neue Säure ist als β-Phenylpyridindicarbonmonosulfosäure aufzufassen.

Neben der β-Phenylpyridindicarbonmonosulfosäure entsteht bei der Oxydation der β-Naphtochinolinsulfosäure, sofern die richtigen Bedingungen eingehalten werden, noch eine zweite Säure, welche von der soeben besprochenen durchaus verschieden ist, von der Formel $C_{12}H_7NSO_4$, deren Bildung durch folgendes Schema verdeutlicht wird:



β-Naphtochinolinsulfosäure — β-Pyridinphenylenketonsulfosäure.

Die Entstehung dieser Säure kann nicht überraschen, wenn man den leichten Uebergang der Diphensäure in Phenanthrenchinon und Diphenylenketon berücksichtigt[1]), sowie die in jüngster Zeit beschriebene α-Phenylpyridinphenylenketoncarbonsäure, welche durch Oxydation der α-Phenyl-α-naphtocinchoninsäure[2]) erhalten worden ist. Die neue Säure muss als β-Pyridinphenylenketonsulfosäure aufgefasst werden.

---

[1]) Fittig und Ostermayer, Ann. Chem. Pharm. 166, 367.
[2]) Döbner und Kuntze, Ann. Chem. Pharm. 249, 118.

Darstellung der β-Naphtochinolinsulfosäure.

Die β-Naphtochinolinsulfosäure wurde, wie bereits erwähnt, vermittelst der Skraup'schen Chinolinreaction aus β-Naphtylaminsulfosäure, der berechneten Menge concentrirter Schwefelsäure, Glycerin und Nitrobenzol dargestellt, wie es von Gentil angegeben wird[1]).

Die Badische Anilin- und Sodafabrik stellte mir durch Vermittelung des Hrn. Prof. Medicus eine reichliche Menge ihrer schwerlöslichen β-Naphtylaminsulfosäure zur Verfügung, für welche Liebenswürdigkeit an dieser Stelle der geziemende Dank ausgesprochen werden soll.

Da die β-Naphtylaminsulfosäure der Badischen Anilin- und Sodafabrik ein Gemenge dreier Säuren[2]) darstellt, nach den neuesten Mittheilungen[3]) sogar aus einem Gemisch von den vier bis jetzt bekannten β-Naphtylaminsulfosäuren besteht, so war es nothwendig, um zu einer einheitlichen Säure zu gelangen, diese zu trennen, wozu einerseits die ungleiche Löslichkeit der Natriumsalze in 96 procentigem Alkohol, andrerseits die der Baryumsalze in Wasser zweckmässig benutzt werden kann.

Schliesslich gelangte ich so zu einer Säure, welche in kleinen, in Wasser ausserordentlich schwer löslichen Nadeln krystallisirt, deren Natriumsalz in starkem Alkohol fast unlöslich ist und deren Baryumsalz in besonders schönen, grossen, spröden Säulen krystallisirt. Die Lösung der Säure sowohl, wie die der Salze fluoresciren noch in sehr starker Verdünnung blau. Es kann keinem Zweifel unterliegen, dass hier die sogenannte β-Naphtylamin-α-sulfosäure vorlag, welche von Forsling[4]) in ihren Eigenschaften ebenso befunden worden ist.

Zur weiteren Charakterisirung der Säure wurde noch das in prachtvollen Säulen krystallisirte Baryumsalz untersucht.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_6NH_2 . SO_3)_2Ba + 4H_2O$
H_2O	10.86	11.02 pCt.
Ba	21.01	20.98 »

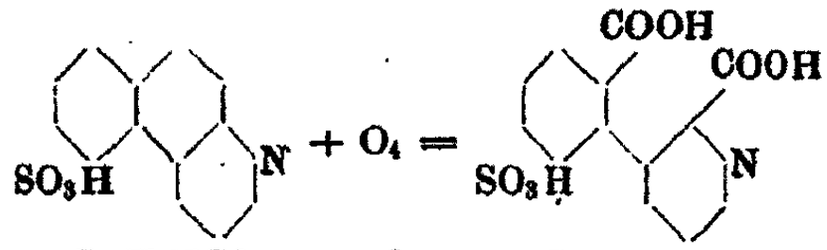
Auch diese Daten stimmen ebenfalls genau mit denen Forsling's überein, welche er bei der Untersuchung der β-Naphtylamin-α-sulfosäure gefunden hat.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 201, und Inaug.-Dissertation, Würzburg 1886.
[2]) Diese Berichte XVIII, Ref. 9. — D. R.-P. 29014 vom 2. März 1884.
[3]) Chemiker-Zeitung 1888, p. 1589.
[4]) Diese Berichte XX, 2099.

β-Phenylpyridindicarbonmonosulfosäure.

Die Oxydation der β-Naphtochinolinsulfosäure erfolgte vermittelst Kaliumpermanganat; die Menge desselben ist nach den Gleichungen:



$$\underbrace{C_{13}H_9NSO_3}_{\beta\text{-Naphtochinolinsulfosäure}} + O_4 = \underbrace{C_{13}H_9NSO_7}_{\beta\text{-Phenylpyridin-dicarbonmonosulfosäure}}$$

und

$$2KMnO_4 = K_2O + 2MnO_2 + O_3$$

berechnet worden.

Es wurden 5 g Säure mit Kalilauge neutralisirt und in ungefähr 500 g Wasser gelöst. Die etwas mehr als berechnete Menge $KMnO_4$ (8.5 g) wurde in etwa ½ procentiger Lösung vermittelst eines grossen Scheidetrichters langsam zur wässrigen Lösung des β-naphtochinolinsulfosauren Kaliums unter beständigem Umrühren zutröpfeln lassen. Die Entfärbung der Chamäleonlösung geht, wenn einmal eingeleitet, rasch vor sich. Etwas überschüssige Kaliumpermanganatlösung wird durch Alkohol entfärbt. Nachdem die letzten Antheile der Chamäleonlösung entfärbt sind, wird die Lösung des Oxydationsproductes der Hauptmenge nach durch Decantation vom Manganniederschlag getrennt, durch öfteres Auskochen des letzteren mit Wasser und schliessliches Pressen vollkommen getrennt. Die alkalische Lösung des Oxydationsproductes wird bis nahe zur Neutralität mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Die nun stark eingeengte Lösung, welche neben Kaliumsulfat das Kaliumsalz der neuen Säure enthält, wird mit etwas mehr als dem gleichen Volum Alkohol versetzt, wodurch Kaliumsulfat fast quantitativ ausgeschieden wird, während das organische Kalisalz in Lösung bleibt. Die durch Filtration von Kaliumsulfat, durch Destillation von Alkohol getrennte, wässrige Lösung wird vorsichtig bis zum geringen Ueberschuss mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Das gebildete Kaliumsulfat wird wiederum durch Alkohol, der Alkohol durch Destillation entfernt. Beim starken Concentriren der wässrigen Lösung scheiden sich jetzt gelb bis braun gefärbte krystallinische Krusten aus — die neue Säure. Durch öfteres Umkrystallisiren aus Wasser wird dieselbe rein erhalten.

Die Säure ist eine β-Phenylpyridindicarbonmonosulfosäure. Sie ist in reinem Zustande absolut farblos. In kaltem Wasser ist sie ziemlich schwer, in heissem leicht löslich. Trotzdem sie in kaltem Wasser verhältnissmässig schwer löslich ist, so bleibt sie doch, wenn

einmal gelöst, lange in Lösung, ein Umstand, welcher die Reinigung etwas erschwert. In absolutem Alkohol ist die Säure so gut wie unlöslich, in verdünntem Alkohol ist die Löslichkeit eine grössere. Aether, Benzol, sowie die üblicheren Lösungsmittel, lösen äusserst schwierig. Die Säure krystallisirt aus Wasser gewöhnlich in durchsichtigen, farblosen, harten Krystallen, welche mitunter undurchsichtig weiss sein können. Einen Schmelzpunkt hat die Säure nicht. Auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt dieselbe unter gleichzeitigem starken Aufblähen und Verkohlen, wobei sie einen stark aromatischen, nicht gerade unangenehmen Geruch entwickelt. Sie schmeckt unangenehm kratzend, sauer.

Um ihre Reactionen mit Metallsalzen festzustellen, wurde 1 g der Säure mit Ammoniak neutralisirt und mit Wasser auf 50ccm gebracht. Die Lösung reagirt mit:

Silbernitrat: sofort schwerer, käsiger, weisser Niederschlag.
Chlorbaryum: nicht.
Chlorcalcium: nicht.
Eisenvitriol: beim vorsichtigen Zusatz tief rothe Färbung, welche beim weiteren Zusatz in gelbbraun übergeht.
Eisenchlorid: erst nach langem Stehen zarte Nadeln von schmutzig gelber Farbe.
Nickelsulfat: nicht.
Kobaltnitrat: nicht.
Bleizucker: erst nach langem Stehen federartig verzweigte weisse Nadeln.
Bleiessig: sofort dichter weisser Niederschlag
Kupferacetat: nicht.
Quecksilberoxydulnitrat: nach Zusatz eines geringen Ueberschusses schwerer, weisser Niederschlag.
Quecksilberchlorid: nicht.

Da die Säure aussergewöhnlich schwierig verbrennt, so ist es zweckmässig, bei der Analyse die Substanz mit gepulvertem Bleichromat zu bedecken.

Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_{13}H_9NSO_7$	Gefundenes Mittel
C	48.30	48.45 pCt.
H	2.79	3.42 »
N	4.33	4.40 »
S	9.90	10.06 »

Krystallwasser hat die Säure nicht.

Salze der β-Phenylpyridindicarbonmonosulfosäure.

Kaliumsalz, $C_{13}H_6K_3NSO_7$. Die mit verdünntem Aetzkali neutralisirte Säurelösung dunstet über Schwefelsäure zu einer glasigen,

harten, rissigen Masse ein, welche nach dem Ueberschichten mit absolutem Alkohol kaum krystallinisches Gefüge annimmt. Das Salz ist in Alkohol absolut unlöslich und wird durch denselben in concentrirt wässriger Lösung in schweren öligen Tropfen ausgeschieden. Das Salz zerfliesst an der Luft.

Ein bei 150° getrocknetes Salz ergab:

	Ber. für $C_{13}H_6K_3NSO_7$	Gefunden
K	26.77	27.00 pCt.

Baryumsalz. Die heisse wässrige Lösung der Säure wird mit überschüssigem Baryumcarbonat zusammengebracht und filtrirt. Die Lösung hinterlässt beim starken Einengen harte, glasige Krystalle, welche sich in Wasser leicht lösen. Seiner Zusammensetzung nach ist das Salz weder ein neutrales noch saures, sondern ein übersaures der Zusammensetzung: $2[(C_{13}H_6NSO_7)_2Ba_3] + C_{13}H_9NSO_7$. Auf diese Formel stimmt gut der Baryumgehalt; untersucht wurde ein bei 150° getrocknetes Salz:

	Berechnet	Gefundenes Mittel
Ba	33.89	33.92 pCt.

Silbersalz, $C_{13}H_6Ag_3NSO_7$. Wird die wässerige Lösung des Ammonsalzes der Säure mit Silbernitratlösung versetzt, so scheidet sich das Silbersalz als weisser, käsiger Niederschlag aus. Derselbe ist in Wasser schwer, in Ammoniak leicht löslich. Das Salz ist lichtbeständig. Die Analysen des bei 100° getrockneten Salzes gaben Zahlen, welche das neutrale Salz verlangt.

	Berechnet	Gefundenes Mittel
Ag	50.31	50.20 pCt.

Bleisalz. Die wässerige Lösung des Ammonsalzes der Säure mit Bleizuckerlösung zusammengebracht giebt erst nach sehr langem Stehen einen Niederschlag; Bleiessiglösung schlägt dagegen sofort ein weisses, schweres Salz nieder. Dasselbe ist in Wasser merklich löslich, leicht löslich in verdünnter Salpetersäure. Obwohl die Bleibestimmungen nicht scharf stimmen, so scheint doch ein basisches Salz von der Zusammensetzung vorzuliegen: $(C_{13}H_6NSO_7)_2Pb_3 + Pb(OH)_2$. Die Bleibestimmungen wurden in bei 110° getrockneter Substanz ausgeführt.

	Berechnet	Gefundenes Mittel
Pb	55.05	54.65 pCt.

β-Pyridinphenylenketonsulfosäure.

Wie weiter oben schon gezeigt, entsteht neben der soeben beschriebenen β-Phenylpyridindicarbonmonosulfosäure noch eine weitere Säure, wenn die Oxydation der β-Naphtochinolinsulfosäure in stark alkalischer Lösung ausgeführt wird. Nachstehende Verhältnisse können zur Darstellung der zweiten Säure empfohlen werden; sie resultirt dabei in etwa 80 procentiger Ausbeute, während sich β-Phenylpyridindicarbonmonosulfosäure nur in untergeordneter Menge bildet.

5 g β-naphtochinolinsulfosaures Kalium werden in wenig Wasser gelöst und mit etwa 250 ccm starker, etwa 20 procentiger Kalilauge zusammengebracht. Die etwas mehr als berechnete Menge Kaliumpermanganat wird vermittelst eines grossen Scheidetrichters in ungefähr halbprocentiger Lösung zufliessen lassen. Die Entfärbung tritt momentan beim Einfliessen der Chamäleonlösung ein. Nachdem die Oxydationsflüssigkeit zugegeben ist, wird die durch Manganatgehalt intensiv grün gefärbte Lösung behufs vollkommener Entfärbung aufs Wasserbad gesetzt. Ist diese eingetreten, so wird mit verdünnter Schwefelsäure bis fast zur Neutralität versetzt, vom Manganniederschlag abfiltrirt und weiter gerade so behandelt, wie es oben bei der Darstellung von β-Phenylpyridindicarbonmonosulfosäure besprochen ist. — Das gelb gefärbte Filtrat wird eingeengt, bis sich Krystalle von Kaliumsulfat auszuscheiden beginnen, hierauf in der Wärme mit etwas mehr als dem gleichen Volumen Alkohol versetzt. Kaliumsulfat scheidet sich hierbei aus, während das Kaliumsalz der neuen Säure in Lösung bleibt. Die durch Destillation von Alkohol befreite Lösung scheidet beim weiteren Einengen das in Wasser relativ schwer lösliche Kaliumsalz in gelb gefärbten Nadeln aus. Die letzteren, mit verdünnter Schwefelsäure in wässriger Lösung zersetzt, scheiden die neue Säure in feinen gelben Blättchen aus, welche durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht rein erhalten werden.

Die Säure ist β-Pyridinphenylenketonsulfosäure. Sie ist von schön gelber Farbe und krystallisirt aus Wasser in flachen Blättchen. Sie ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich. Alkohol, Aether lösen äusserst schwierig. Einen Schmelzpunkt hat die Säure nicht. Auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt sie zusammen unter gleichzeitigem Verkohlen und starkem Aufblähen, wobei sie denselben aromatischen Geruch verbreitet, der beim Verbrennen der β-Phenylpyridindicarbonmonosulfosäure beobachtet wird.

Um die Reactionen mit Metallsalzen festzustellen, wurde 1 g der Säure in das Ammonsalz übergeführt und auf 50 ccm gebracht; diese Lösung reagirt wie folgt:

Chlorbaryum: beim Schütteln sofort schwach gelb gefärbter, krystallinischer Niederschlag.

Chlorcalcium: nach längerem Stehen federartig fein verzweigte Nadeln.
Eisenvitriol: nicht.
Eisenchlorid: nicht.
Nickelsulfat: sofort grüner, krystallinischer Niederschlag.
Cobaltnitrat: färbt braun.
Silbernitrat: sofort schwach gelb gefärbter Niederschlag.
Bleizucker: sogleich gelber, krystallinischer Niederschlag.
Kupfersulfat: beim Schütteln schwerer, krystallinischer, grüner Niederschlag.
Quecksilberoxydulnitrat: schwerer, gelb gefärbter Niederschlag.
Quecksilberchlorid: bei kräftigem Schütteln gelblicher Niederschlag.
Natriumcarbonat: sofort gelber Niederschlag.

Bei Verbrennung der Säure ist es zweckdienlich, die Substanz mit gepulvertem Bleichromat zu überschichten.

	Ber. für $C_{12}H_7NSO_4$	Gefundenes Mittel
C	55.17	55.39 pCt.
H	2.68	3.20 »
N	5.36	5.50 »
S	12.26	12.19 »

Die lufttrockene Substanz enthält ein Molekül Krystallwasser.

	Berechnet	Gefundenes Mittel
$1H_2O$	6.42	6.49 pCt.

Salze der β-Pyridinphenylenketonsulfosäure.

Die Salze dieser Säure zeichnen sich fast alle durch grosse Krystallisationsfähigkeit und relative Schwerlöslichkeit aus; sie krystallisiren mit Krystallwasser, welches in den meisten Fällen hartnäckig zurückgehalten wird.

Kaliumsalz, $C_{12}H_6KNSO_4 + 1H_2O$. Die concentrirte heisse Lösung der Säure mit Kaliumcarbonatlösung versetzt, scheidet beim Erkalten das Kaliumsalz in langen, gelben Nadeln aus. Bei langsamer Krystallisation wird dasselbe in besonders schönen, gelb gefärbten, durchsichtigen, monoklinen Säulen gewonnen. Das Salz ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leicht löslich; es enthält Krystallwasser.

Zur Analyse wurde eine bei 200° getrocknete Substanz verwendet.

	Ber. für $C_{12}H_6KNSO_4 + 1H_2O$	Gefundenes Mittel
H_2O	5.68	5.87 pCt.
K	12.30	12.46 »

Baryumsalz, $[C_{12}H_6NSO_4]_2Ba + 2H_2O$. Die wässrige Lösung der Säure wird mit Baryumcarbonat zusammengebracht, die kochend heisse Lösung von überschüssigem kohlensaurem Baryum abfiltrirt. Im Filtrat scheidet sich beim Erkalten das Baryumsalz in gelben, zarten Nadeln ab, welche sich büschelförmig aneinander lagern. Das Salz ist in heissem Wasser leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich; es enthält Krystallwasser, welches erst bei über 200° vollständig weggeht.

Ber. für $[C_{12}H_6NSO_4]_2Ba + 2H_2O$		Gefundenes Mittel
H_2O	5.20	5.29 pCt.
Ba	19.78	19.75 »

Silbersalz, $C_{12}H_6AgNSO_4 + 1H_2O$. Die heisse, wässrige Lösung der Säure wird mit Silbernitratlösung versetzt, wobei das Silbersalz als verfilzter Niederschlag resultirt, welchen man unter dem Mikroskop als ganz dünne, lange Krystallhaare erkennt. Das Salz ist gelb gefärbt, in Wasser schwer löslich; es ist lichtbeständig.

Ber. für $C_{12}H_6AgNSO_4 + 1H_2O$		Gefunden
H_2O	4.66	4.73 pCt.
Ag	27.98	28.26 »

Bleisalz, $[C_{12}H_6NSO_4]_2Pb + 3H_2O$. Setzt man zur wässrigen Lösung der Säure Bleizuckerlösung, so scheidet sich das Bleisalz als gelber, krystallinischer Niederschlag ab. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser wird dasselbe in schönen, glänzenden, gelben Nadeln erhalten.

Ber. für $[C_{12}H_6NSO_4]_2Pb + 3H_2O$		Gefundenes Mittel
H_2O	6.92	6.91 pCt.
Pb	26.41	26.32 »

Die β-Pyridinphenylenketonsulfosäure vermag als Ketonsäure Verbindungen mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin einzugehen.

β-Pyridinphenylenketonsulfosäurephenylhydrazon,
$C_{12}H_7 . N . SO_3 . N_2H . C_6H_5$.

Die heisse, wässrige Lösung der Säure, mit überschüssigem salzsaurem Phenylhydrazin zusammengebracht, scheidet sofort tief orange gefärbte Flocken ab, welche aus mikroskopisch kleinen, zarten Nadeln bestehen. Der Niederschlag ist in fast allen Lösungsmitteln unlöslich; am besten wird er von kochender Essigsäure — Eisessig löst weniger — aufgenommen, aus welcher Lösung derselbe aus intensiv roth gefärbten,

kleinen, zarten Nadeln auskrystallisirt. Die Hydrazinverbindung hat ihren sauren Charakter vollkommen bewahrt; sie vermag mit Metallsalzen meist schwer lösliche Salze zu bilden, welche noch nicht näher untersucht sind. Einen Schmelzpunkt hat die Verbindung nicht. Bei ungefähr 295° zersetzt sie sich unter Schwärzung, Sinterung und Aufblähung, nachdem zuvor die tiefrothe Farbe allmählich in gelb übergegangen ist und Dämpfe sublimirt sind, welche sich im oberen Theil der Capillare mit gelber Farbe condensirt haben.

Eine bei 100° getrocknete Substanz wurde zur Analyse verwendet.

Ber. für $C_{18}H_{13}N_3SO_3$		Gefunden
N	11.97	12.11 pCt.

β-Pyridinphenylenketonsulfosäureoxim, $C_{12}H_7SO_3 . NOH$.

Wird die wässrige Lösung des Kalisalzes der Säure mit der berechneten Menge salzsauren Hydroxylamins zusammengebracht, längere Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, so verschwindet die gelbe Farbe der Lösung beinahe vollkommen. Beim Erkalten fällt das Oxim in schwach gelb gefärbten Krystallflocken aus. Dieselben sind in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich; sie können daraus leicht umkrystallisirt werden. Das Oxim vermag als Säure mit Metallsalzen schwer lösliche Salze zu bilden, welche ebenfalls noch nicht näher untersucht sind.

Die im Wassertrockenkasten getrocknete Substanz ergab bei der Analyse:

Ber. für $C_{12}H_8N_2SO_3$		Gefunden
N	10.14	10.14 pCt.

Einen glatten Schmelzpunkt hat die Verbindung nicht. Bei 290° zersetzt sich dieselbe unter vollständiger Verkohlung und Aufblähung, nachdem zuvor schon ihre schwach gelbe Farbe allmählich in braun übergegangen ist.

Die Untersuchung der vorstehend beschriebenen Säuren nebst ihren Derivaten ist noch nicht abgeschlossen und wird fortgesetzt werden.

---

85. C. Immerheiser: Beitrag zur Constitution der β-Naphtylamin-α-sulfosäure.

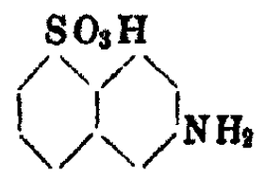
(Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität Würzburg. — No. 7.)

(Eingegangen am 13. Februar.)

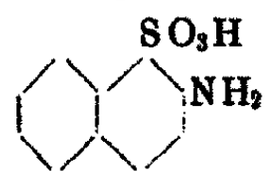
Die in vorstehender Abhandlung beschriebenen Oxydationsproducte der β-Naphtochinolinsulfosäure — die β-Phenylpyridindicarbonmonosulfosäure und insbesondere die β-Pyridinphenylenketonsulfosäure sind geeignet einen Rückschluss auf die gegenseitige Stellung der Amido- und Sulfogruppe in der β-Naphtylamin-α-sulfosäure zuzulassen, welche Säure als ursprüngliches Ausgangsmaterial zur Darstellung der β-Naphtochinolinsulfosäure gedient hat.

Von den sieben möglichen β-Naphtylaminsulfosäuren sind bis jetzt vier bekannt, von denen bei zweien angenommen wird, dass sich ihre Sulfogruppen in α-Stellungen befinden.

Die eine dieser beiden Säuren, die sogenannte β-Naphtylamin-γ-sulfosäure, welche zuerst von Dahl & Co.[1]) dargestellt wurde, hat nach Cleve[2]) und Forsling[3]) wahrscheinlich folgende Constitution:



Die zweite Säure, die sogenannte β-Naphtylamin-α-sulfosäure wurde von der Badischen Anilin- und Sodafabrik[4]) zuerst dargestellt. Für diese Säure wurde bis jetzt folgende Constitution angenommen[5]):



Nach Claus und Volz[6]), wäre dieselbe ein β_1-β_2-Derivat, also folgender Zusammensetzung:

---

[1]) Dahl & Co., D. R. P. No. 29084 vom 2. März 1884.

[2]) Diese Berichte XX, 75.

[3]) Diese Berichte XX, 2105.

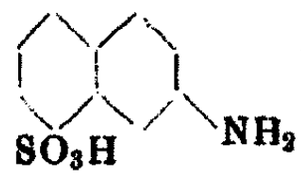
[4]) D. R. P. No. 14612.

[5]) F. Reverdin und E. Nölting, La constitution de la naphtaline, p. 52 (1887).

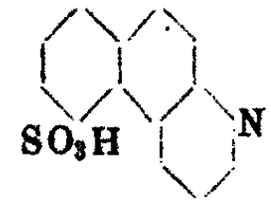
[6]) Diese Berichte XVIII, 3154.

Nach den bis jetzt üblichen Annahmen über die Zusammensetzung der β-Naphtylamin-α-sulfosäure müssten demnach Amido- und Sulfogruppe einkernig stehen.

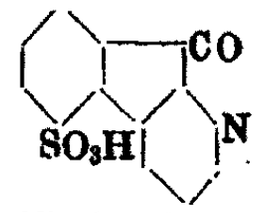
Die Bildung der β-Pyridinphenylenketonsäure, welche in vorstehender Abhandlung geschildert, über deren Constitution kaum ein Zweifel bestehen kann, lässt aber, wie ich glaube, den Beweis zu, dass Amido- und Sulfogruppe in verschiedenen Kernen stehen müssen. Nachstehendes Schema dürfte dies hinlänglich veranschaulichen:



β-Naphtylamin-sulfosäure



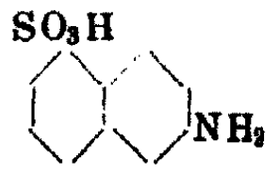
β-Naphtochinolin-sulfosäure



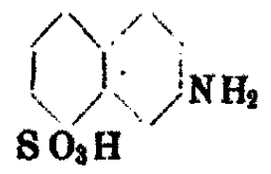
β-Pyridinphenylenketon-sulfosäure

Es ist ersichtlich, dass es nicht möglich ist, dass die Sulfogruppe mit der Amidogruppe im mittleren Ring der β-Naphtochinolinsulfosäure ihren Platz haben kann, sondern dass für dieselbe nur eine Stellung im ersten Benzolring möglich ist; eine Annahme, für welche sich in neuester Zeit auch Armstrong ausgesprochen hat [1]).

Wie oben angeführt, ist für die β-Naphtylamin-γ-sulfosäure (Dahl'sche Säure) folgende Zusammensetzung angenommen:



Ist diese Annahme richtig, so bleibt für die β-Naphtylamin-α-sulfosäure nur folgende Constitution übrig:



Aus den verschiedenen isomeren β-Naphtylaminsulfosäuren werden die respectiven Naphtochinolinsulfosäuren dargestellt werden, um aus den Oxydationsproducten der letzteren auf die Constitution der ersteren schliessen zu können.

---

[1]) Chem. Zeitung 1888, 12, 1589.

86. A. Reychler: Ueber künstliche Diastase.

(Eingegangen am 11. Februar.)

Wenn man frisch bereiteten Weizenkleber, bei einer Temperatur von 30—40°, mit einer sehr verdünnten Säure digerirt, so gelingt es leicht nach wenigen Stunden beträchtliche Mengen des Eiweisskörpers zur opalescirenden Flüssigkeit zu lösen.

Angewandt wurden: Salzsäure, Kaliumbisulfit, Phosphorsäure und Alkalimonophosphate; Essigsäure, Ameisensäure, Weinsäure und Milchsäure. Unter den Eigenschaften der so erhaltenen Lösungen sind folgende hervor zu heben.

Durch Kochen wird die Lösung nicht coagulirt.

Durch wenige Tropfen äusserst verdünnter Kalilauge entsteht ein Niederschlag. Ein sehr geringer Ueberschuss an Kalilauge löst diesen wieder auf.

Durch ein Paar Volume Alkohol wird die Lösung geklärt; durch viel Alkohol in den meisten Fällen getrübt.

Kaliumferrocyanür bewirkt einen in viel Essigsäure löslichen Niederschlag.

Quecksilberchlorid scheint ohne Wirkung zu sein. Eine geringe Trübung könnte allerdings durch die Opalescenz der Lösung verdeckt bleiben.

Mit Guajactinctur und Wasserstoffsuperoxyd entsteht eine intensive Blaufärbung. Diese Reaction bleibt aus, wenn die Glutenlösung gekocht wurde, oder mit zu viel Säure versetzt.

Eine Lösung von z. B. dem Kleber aus 10 g Weizenmehl in 50 ccm Essigsäure à $^1/_{10000}$ liefert diese Blaufärbung vortrefflich.

Nach Lintner wäre dieses Verhalten für Diastase charakteristisch.

Meine Glutenlösungen zeigen übrigens diastatische Wirkung, und diese wird durch Kochen, sowie durch Alkalinität oder Anwesenheit von zu viel Säure vermindert oder ganz aufgehoben.

Da ich in diesen Berichten nicht zu viel Platz beanspruchen will [1]), gebe ich hier nur ein Beispiel einer derartigen Verzuckerung.

Der Kleber aus 20 g Weizenmehl wurde einige Stunden mit 100 ccm einer Lösung von 1 g Kaliummonophosphat in 500 ccm Wasser digerirt. Nach erfolgter Verflüssigung wurde ein Kleister von 2 g Stärke (à 88 pCt.) in 250 ccm Wasser mit 2 ccm des dargestellten Fermentes versetzt und 5 Stunden auf 40—50° erwärmt. Die so erhaltene

---

[1]) Eine ausführliche Abhandlung erscheint in den Bulletins de l'Académie de Belgique.

Lösung war im Stande 135 ccm alkalischer Kupferlösung[1]) zu reduciren. Mit anderen Eisweisskörpern (Albumin, Gelatin) ist es mir nicht gelungen ein gleich wirksames Ferment zu bereiten.

Auch mit den löslichen Eiweissstoffen, welche im Weizenmehl enthalten sind, lässt sich die Lintner'sche Diastasereaction hervorrufen[2]), und eine gewisse Saccharification bewirken. Ein wenig Säure erhöht die diastatische Kraft.

Ein ziemlich dicker Kleister aus 4 g Stärke und 100 ccm Wasser erhielt einen Zusatz: einerseits vom wässrigen Auszug aus 1.6 g Weizenmehl und andererseits von eben demselben Auszug und 2 ccm Salzsäure à $^1/_{1000}$.

Nach einer zweistündigen Digestion bei 60—66° war in beiden Proben noch unveränderte Stärke vorhanden. Die diastatische Wirkung war aber nicht ausgeblieben: die Stärkelösung No. 1 hatte einen reducirenden Werth von 100 ccm alkalischer Kupferlösung; No. 2 hatte einen solchen von 210 ccm der Titrirflüssigkeit.

Dieselbe Stärkemenge, in Malz vorhanden und industriell verzuckert, hätte eine Reductionskraft gehabt von etwas mehr als 400 ccm Soxhlet'scher Lösung.

Auch in ungekeimter Gerste lässt sich die diastatische Wirkung der löslichen Eiweisskörper durch das Experiment bestätigen.

Zusatz einer äusserst geringen Säuremenge erhöht die Umsetzung der Stärke um einige Procente. Eine zu grosse Quantität einer starken Mineralsäure hat nach den Versuchen von Bouchardat einen nachtheiligen Einfluss auf die Verzuckerung durch Malz. Auch die Selbstverzuckerung ungekeimter Gerste kann dadurch gehemmt werden. Es ist deshalb in den meisten Fällen vorzuziehen, Essigsäure oder eine andere organische Säure anzuwenden.

Auch lässt es sich empfehlen, nicht gleich anfangs die Verzuckerungs-Temperatur zu erreichen, sondern längere Zeit auf 30—45° vorzuwärmen. Es gelingt so die Lösung eines Theiles des Klebers, ohne dass eine all zu grosse Retrogradation des Fermentes durch Temperaturerhöhung zu befürchten wäre.

Im Tableau I habe ich einige Versuchsangaben zusammengestellt, welche in folgender Weise zu verstehen sind.

Erster Versuch. 15 g unserer Gerste No. 1 wurden mit 60 g Wasser etwa 3 Stunden auf 40—50° und weitere $1^3/_4$ Stunden auf 60° bis 64° erwärmt. Die erhaltene Maische wurde auf 500 ccm verdünnt.

---

[1]) Nach Soxhlet.

[2]) Schon von Lintner beobachtet.

Von dieser neuen Lösung waren zur Reduction von 20 ccm alkalischer Kupferlösung 10.8 ccm erforderlich.

15 g Gerste à 70.8 pCt. = 10.62 g Stärke.

Entwickelte Reductionskraft: 926 ccm Kupferlösung nach Soxhlet.

1 g Stärke reducirt 87 ccm.

Als matière première wurden verarbeitet:

Gerste No. 1: klein, sehr trocken, aus Esthonien. 70.8 pCt. Stärke.

» » 2: aus Ungarn, weniger trocken. 63 pCt.

Malz mit 71.3 pCt. Stärke.

Mais mit 64.5 pCt. Stärke.

Die Buchstaben aus der sechsten Colonne bedeuten:

G: Essigsäure, 1 g im Liter.

W: Metaphosphorsäure, 1 g im Liter.

(Siehe Tabelle auf Seite 417)

Eine Reductionskraft von etwa 95 ccm alkalischer Kupferlösung auf 1 g Stärke entspricht einer nur noch sehr schwachen Violett- oder Rothfärbung durch Jod.

Bei den oben eingehaltenen Versuchsbedingungen kann die rohe Stärke etwas schwierig angegriffen werden. Weit leichter erfolgt die Umwandlung, wenn man eine relativ geringe Menge ungekeimter Gerste auf Stärkekleister einwirken lässt.

Es werden z. B. 8 g unserer Gerste No. 1, 20 ccm Wasser und 7 ccm unserer Lösung G während etwa 2 Stunden auf 30—45° erwärmt.

Ein bei Siedetemperatur bereiteter Stärkekleister, aus 16.3 g Stärke und 300 ccm Wasser, wird auf 60° abgekühlt und mit der lauwarmen Gerstenmaische versetzt. Die Mischung wird sodann noch zwei Stunden auf Verzuckerungstemperatur erhalten.

Die Verflüssigung erfolgt bald. Die Verzuckerung, mit Soxhletscher Lösung gemessen, erreicht einen ziemlich hohen Werth: 1 g Stärke = 65 ccm der Titrirflüssigkeit.

Die anfangs vorhandene Stärke beträgt 20 g. Nach der Umwandlung liefert die wässrige Lösung 18 g Extract.

Aehnliche Versuche beschreibt folgende Tabelle:

a bis f: Weizenstärke (88 pCt.) durch unsere Gerste No. 1 und No. 2 umgewandelt.

g bis k: Kartoffelstärke (80.7 pCt.) mit denselben Gerstensorten behandelt.

(Siehe Tabelle auf Seite 418)

Gerste 1 g	Gerste 2 g	Mais g	Malz g	Wasser ccm	Säure ccm	Temperatur 40—50° St.	Temperatur 60—66° St.	Vorhandene Stärke g	Deren Reductionskraft [1] ccm	1 g Stärke reducirt ccm
15	—	—	—	60	—	3	$1^3/_4$	10.62	926	87
—	15	—	—	60	—	1	2	9.45	752	79.5
—	—	—	15	45	—	1	1	10.69	1235	115.5
15	—	—	—	55	5 G	2	7	10.62	990	93
15	—	—	—	55	5 G	1	2	id.	893	84
—	15	—	—	55	5 G	1	2	9.45	778	82.5
—	—	15	—	55	5 G	2	$2^3/_4$	9.68	427	44
10	—	—	5	60	—	—	2	10.64	1099	103.5
15	—	—	0.75	60	—	5	2	11.15	1111	99.5
15	—	—	0.75	53	5 G 2 W	5	2	id.	1149	103
14.25	—	—	0.75	30	5 G	2	$2^1/_4$	10.62	1064	100
—	10	—	5	60	—	$^1/_2$	$1^1/_2$	9.86	1058	107.5
—	14.25	—	0.75	55	5 G	2	7	9.51	1031	108.5
5	—	10	—	55	5 G	2	$2^3/_4$	9.99	833	83
4.25	—	10	0.75	45	—	1	$1^1/_2$	id.	862	86
4.25	—	10	0.75	41	4 G	1	$1^1/_2$	id.	926	92.5
4.25	—	10	0.75	42	3 G	1	3	id.	934	93.5
4.25	—	10	0.75	42	3 G	1	$4^1/_2$	id.	985	98.5
—	5	10	—	45	—	1	$2^1/_4$	9.60	680	71
—	5	10	—	41	4 G	1	$2^1/_4$	id.	719	75
—	4.25	10	0.75	45	—	1	$1^1/_2$	9.66	855	88.5
—	4.25	10	0.75	41	4 G	1	$1^1/_2$	id.	889	92
—	4.25	10	0.75	42	3 G	1	3	id.	971	100.5
—	4.25	10	0.75	42	3 G	1	$4^1/_2$	id.	1031	106.5

[1] In Cubikcentimetern alkalischer Kupferlösung ausgedrückt.

Gerste g	Wasser ccm	Lösung G ccm	Contact-Dauer Std.	Stärke g	Wasser ccm		Auf 60—66° während Std.	Verflüssigung erfolgt nach Min.	Vorhandene Stärke g	1 g Stärke reducirt ccm[5]	Extract g	
				Weizen								
Gerste 1: 8	20	7	2 [1]	16.3	300	[3]	2	15′	20	65	18	a
8	27		2 [1]	16.3	300	[3]	2	schnell	20	63.5		b
Gerste 2: 8	20	7	2 [1]	17	300	[3]	2	weniger schnell	20	63.5	16.6	c
8	24	3	2 [1]	17	300	[3]	2	id.	20	63.5	16.7	d
8	27		2 [1]	17	300	[3]	2	langsam	20	61	16.44	e
												f
				Kartoffeln								
Gerste 1: 4	20	4	5 [2]	8.88	150	[3]	2	7′	10	87.5		g
4	20	4	5 [2]	8.88	150	[4]	2	10′	10	98	10	h
4	20	4	5 [2]	8.88	80	[4]	2	17′	10	96		i
Gerste 2: 4	20	4	5 [2]	9.27	150	[4]	2	30′	10	82	9.3	k
Malz: 3.5	20		5 [2]	9.29	150	[4]	2	sogleich	10	113	10.43	l

[1]) Bei etwa 40°.
[2]) Bei gewöhnlicher Temperatur.
[3]) Der Stärkekleister wurde bei Siedetemperatur bereitet.
[4]) Um die Bildung von schwierig angreifbaren Klumpen zu vermeiden, wurde nur einen Augenblick auf 65° erhitzt.
[5]) Alkalischer Kupferlösung.

Die unmittelbaren Schlüsse aus meinen Versuchen sind leicht zu ziehen. Als wichtigere Folgerung dürfte ich diese hervorheben: es ist nicht unwahrscheinlich, dass beim Keimungsprocess der Gerste und anderer Samen die Löslichkeit und Fermentkraft eines Theiles der Eiweisskörper durch ähnliche Reactionen bewirkt werde, wie beim Auflösen des Klebers in einer sehr verdünnten Säure.

---

87. H. Strassmann: Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin auf Bromacetophenon.

(Eingegangen am 12. Februar.)

Im Jahre 1883 untersuchte Schramm[1]) im Laboratorium V. Meyer's in Zürich die Einwirkung von Hydroxylamin auf Mono- und Dibromacetophenon. Aus dem zweiten erhielt er das zu erwartende Phenylglyoxim:

$$C_6H_5 . CN(OH) . CH(NOH),$$

aus dem ersteren dagegen eine Substanz, welche in ihrem Verhalten dem Phenylglyoxim so ähnlich war, dass ein erheblicher Unterschied in ihren Eigenschaften nicht constatirt werden konnte. Obwohl nun Schramm gemäss der zunächst liegenden Annahme dem Körper die Formel:

$$C_6H_5 . C(NOH) . CH_2 . NH(OH)$$

ertheilt hatte, welche sich von der des Phenylglyoxims nur durch einen Mehrgehalt von 2 Atomen Wasserstoff unterscheidet, so hegte doch V. Meyer von Anfang an die Vermuthung, dass beide Substanzen identisch seien. Ich habe daher auf Veranlassung von Hrn. Geh.-Rath V. Meyer das Studium dieser Reactionen von Neuem aufgenommen und erlaube mir in folgendem kurz meine Resultate anzugeben.

Das als Ausgangsmaterial dienende Mono- und Dibromacetophenon wurde nach der bewährten Vorschrift Staedel's[2]) leicht in einer Ausbeute von 60—70 pCt. in wohlausgebildeten Krystallen erhalten.

Aus dem Dibromid erhielt Schramm durch 10—12stündiges Erhitzen mit Hydroxylaminlösung nach bekannter Reaction das Phenylglyoxim als weisse Krystallmasse vom Schmelzpunkt 152° C., während

---

[1]) Diese Berichte XVI, 2183.

[2]) Diese Berichte XIII, 386 und XVI, 22.

der bei Einwirkung von Hydroxylamin auf das Monobromid von ihm erhaltene Körper den Schmelzpunkt 162—163° C. zeigte.

Da aber eine analytische Unterscheidung bei der nahezu gleichen procentischen Zusammensetzung beider Verbindungen wohl nicht möglich ist, so wiederholte ich beide Versuche und fand durch Vergleichung der Eigenschaften, dass in der That bei beiden Reactionen das gleiche Product, nämlich das Phenylglyoxim entsteht.

Aus dem Dibromacetophenon entsteht das Glyoxim auch in der von Schramm angegebenen Weise als ein schliesslich in weissen Krusten erhaltenes Product. Doch fand ich den Schmelzpunkt anstatt bei 152° C. — wie Schramm angiebt — bei 162° C., mithin gleich demjenigen, welchen Schramm für das aus Monobromacetophenon erhaltene Product angegeben hat; ferner löst sich das Glyoxim leicht in Ammoniak und giebt ein auch nach dem Trocknen gelbes Silbersalz, während Schramm ein graues Pulver erhielt.

Ungleich schwieriger ist es, das Einwirkungsproduct von Hydroxylamin auf Monobromacetophenon zu fassen, indem bei dem nach Schramm's Angaben nöthigen Abdestilliren des Alkohols sehr leicht Zersetzung eintritt, und sich ein intensiver Geruch nach Blausäure zeigt. Es gelang auch im Destillat die Blausäure als Berlinerblau nachzuweisen. Eine derartige Zersetzung von Acetophenonderivaten stimmt mit Beobachtungen Staedel's[1]) und Claisen's[2]) überein; ersterer fand nämlich, dass sich Verbindungen von Phenacylbromid mit tertiären Basen unter Auftreten von Bittermandelölgeruch zersetzen, während letzterer Blausäure beim Berühren von Nitrosoacetophenonnatrium mit einem heissen Glasstabe beobachtete. Es wurde schliesslich 1 Molekül Bromacetophenon in Alkohol gelöst mit 2 Molekülen in wenig Wasser gelösten Hydroxylaminchlorhydrats 10 Stunden am Rückflusskühler erhitzt, die Flüssigkeit in viel Wasser gegossen und mit Aether ausgezogen. Der Aetherextract wurde mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt, die alkalische Flüssigkeit angesäuert und wieder mit Aether extrahirt. Es hinterblieb ein Syrup, der allmählich zum Brei erstarrte. Dieser ward auf Thon abgesaugt, wobei ein körniges Pulver hinterblieb, das nach mehrmaligem Waschen mit Benzol bei 162° C. schmolz und sich als völlig identisch mit dem Glyoxim erwies. Der Körper ist in Ammoniak sehr leicht löslich, giebt ein nach dem Trocknen gelbes Silbersalz und zeigt auch die manchen Glyoximen zukommende Eigenschaft, unterhalb des Schmelzpunktes zu sublimiren. Dass in der That ein Körper von der Zusammensetzung des Glyoxims vorlag, bewies die Analyse.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 2196.

[2]) Diese Berichte XX, 2194.

0.2108 g Substanz gaben bei 746 mm Druck und 19° Temperatur, 32.2 ccm feuchten Stickstoff.

Ber. für $C_8H_8N_2O_2 = 164$	Gefunden
N 17.07	17.29 pCt.

Um dem Einwand vorzubeugen, dass dem Monobromid etwa Dibromacetophenon beigemengt war und so die Entstehung des Glyoxims zu erklären wäre, wurde das in prachtvollen Tafeln erhaltene Monobromacetophenon vom Schmelzpunkt 52° C. analysirt.

Es lieferten 0.2367 g Substanz 0.2229 g Bromsilber.

Ber. für $C_3H_5COCH_2Br$	Gefunden
Br 40.20	40.07 pCt.

Die Einwirkung von Hydroxylamin auf Bromacetophenon verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5COCH_2Br + 2NH_3O.HCl = 2HCl + HBr + H_2O + 2H + C_6H_5.CNOH.CH(NOH).$$

Wenn das Uebrigbleiben von 2 Atomen Wasserstoff bei dieser Reaction auf den ersten Blick auffallend erscheint, so möge man sich erinnern, dass z. B. aus Bromacetophenon und Ammoniak Isoindol ebenfalls unter Abspaltung von Wasserstoff entsteht, indem sich nach E. Braun und V. Meyer[1]) zunächst Esoamidoacetophenon bildet, und das Ammoniak auf 2 Moleküle des letzteren dann nach folgender Gleichung condensirend wirkt:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5COCH_2NH_2 \\ C_6H_5COCH_2NH_2 \end{matrix}\right\} = \underset{\text{Isoindol.}}{C_{16}H_{12}N_2} + 2H_2O + 2H$$

Ueber das Verbleiben dieser Wasserstoffe haben weder die Versuche von Wolff, noch die von Braun und Meyer Aufklärung verschafft; nur haben letztere nachgewiesen, dass der Sauerstoff der Luft bei der Abspaltung derselben keine Rolle spielt. Auch im vorliegenden Falle kann über das Verbleiben der abgespaltenen Wasserstoffatome Bestimmtes nicht angegeben werden.

Sonach wirkt nach dem eben Mitgetheilten Hydroxylamin ausnahmsweise anders, als Phenylhydrazin, welches nach Hess[2]) mit Bromacetophenon eine Verbindung $C_{14}H_{12}H_2$ — vielleicht

$$C_6H_5.\underset{\underset{N.N.C_6H_5}{\|}}{C}.CH_2$$

[1]) Diese Berichte XXI, 1269.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 232, 234.

oder ein Multiplum davon — erzeugt. Nach Analogie mit dieser Reaction wäre hier eine Verbindung

$$C_6H_5 . \underset{\underset{N}{\vdots}}{C} . \underset{\underset{O}{\cdot}}{CH_2}$$

zu erwarten gewesen, welche aber nicht gefunden wurde. Nicht ausgeschlossen ist, dass dieselbe in den syrupösen, stickstoffhaltigen Nebenproducten der Reaction enthalten ist.

Göttingen, den 12. Februar 1889. Universitäts-Laboratorium.

---

88. Ludwig Gattermann: Ueber die Einwirkung von Schwefel auf die Toluidine.

(Eingegangen am 14. Februar.)

Die Einwirkung des Schwefels auf *p*-Toluidin wurde zuerst untersucht von Merz und Weith[1]), welche beim Erhitzen jener beiden Substanzen auf 140° unter Zusatz von Bleiglätte eine Base erhielten, die bei 103° schmilzt und sich bei der Analyse als Diamidotolylsulfid (Thiotoluidin) $(C_6H_3CH_3NH_2)_2S$ erwies.

Darauf zeigten Dahl & Co. in Barmen in ihrem jetzt erloschenen Patent No. 35790, dass, wenn man 2 Moleküle Toluidin mit einem Molekül Schwefel auf 175—185° erhitzt, man eine schwefelhaltige Base erhält, welche von der von Merz und Weith beschriebenen verschieden ist. Nach den betreffenden Patentangaben löst sich dieselbe in heissem Alkohol ziemlich gut auf und krystallisirt daraus in goldglänzenden gelben Schüppchen, welche bei 175° (uncorrigirt) schmelzen; ihr »Schwefelgehalt« soll auf die Formel $\left(C_6H_3<\begin{smallmatrix}CH_3\\NH_2\end{smallmatrix}\right)_2S$ stimmen.

Nach einer neueren Patentanmeldung derselben Firma vom 14. März 1888 entsteht diese Base mit noch besserer Ausbeute, wenn man die doppelte Quantität Schwefel anwendet.

Das nach dem Verfahren des D. R.-P. No. 35790 mitentstehende Merz und Weith'sche Thioparatoluidin, sowie andere Verunreinigungen sollen auf diese Weise vollkommen entfernt werden.

Dieses Thioparatoluidin lässt sich dann nach der Patentanmeldung durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure leicht sulfuriren und die so erhaltene Sulfosäure zeigt die bemerkenswerthe Eigenschaft,

---

[1]) Diese Berichte IV, 393.

dass sie ungebeizte Baumwolle gelb färbt. Diazotirt man die Sulfosäure auf der Faser selbst und combinirt dann mit Naphtolen, *m*-Phenylendiamin u. s. w., so erhält man gelbrothe bis orange Ausfärbungen.

Längere Zeit vor der Einreichung des Dahl'schen Patentes ist von der Firma Brook, Simpson & Spiller ein gelber Farbstoff unter dem Namen »Primulin« in den Handel gebracht worden, welchem die in dem Dahl'schen Patent beschriebene Eigenschaft des directen Färbens und die Fähigkeit, sich auf der Faser diazotiren zu lassen, in hervorragendem Grade eigen ist.

C. Duisberg und W. Pfitzinger[1]), welche in den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. zu Elberfeld eine Untersuchung dieses Farbstoffes vornahmen, fanden im Anfang des vorigen Jahres, dass das Primulin des Handels das Natronsalz der Sulfosäure einer schwefelhaltigen Base ist, welche am besten durch Einwirkung von 2 Atomen Schwefel auf 1 Molekül *p*-Toluidin entsteht und in allen Eigenschaften von dem in dem D. R.-P. No. 35790 von Dahl beschriebenen Thioparatoluidin verschieden ist. Sie stellten fest, dass, während das Dahl'sche Thioparatoluidin in Alkohol ziemlich leicht löslich ist und daraus in farblosen, blau fluorescirenden Nädelchen vom Schmelzpunkt 191° C. — das von Dahl beschriebene bei 175° C. schmelzende Product scheint noch nicht ganz rein gewesen zu sein — krystallisirt, die Muttersubstanz des Primulins in Alkohol nur äusserst schwer löslich ist, grüngelb fluorescirende Lösungen bildet und bisher überhaupt noch nicht krystallisirt erhalten werden konnte; sie bildet ein intensiv gelbgefärbtes amorphes Pulver. Sie constatirten ferner, dass, während die Sulfosäuren des Dahl'schen Thioparatoluidins zwar gelb gefärbt, die Alkalisalze derselben aber farblos sind und zur Baumwolle überhaupt keine Verwandtschaft zeigen, die Alkalisalze der Sulfosäuren der neuen Thiobase schön grüngelb gefärbt sind und ungebeizte Baumwolle direct genau wie das Primulin des Handels färben.

Während die Diazoverbindung des Dahl'schen Thioparatoluidins hellgelb ist und als schwefelsaures Salz aus warmem Wasser leicht in gelben Nädelchen krystallisirt erhalten werden kann, bildet die Primulinmuttersubstanz eine in Wasser unlösliche, braun gefärbte Diazoverbindung. Das verschiedene Verhalten der beiden Producte gegen Alkohol benutzten sie, um eine Trennung der Primulinbase von dem bei Verwendung der doppelten Menge Schwefel sich gleichzeitig bis zu 30 pCt. bildenden Dahl'schen Product zu bewirken[2]).

---

[1]) Nach einer Privatmittheilung von Hrn. Dr. C. Duisberg.

[2]) Eine neue Patentanmeldung D. 3459 von Dahl & Co. vom 9. Juni 1888 bestätigt diese Beobachtungen.

Nach dem Verfahren des D. R.-P. No. 35790 bilden sich auch geringe Mengen, ca. 5 pCt. der neuen Primulinbase und das erklärt die Verschiedenheit der Dahl'schen und der vorliegenden Angaben.

Auf Veranlassung und mit gütiger Unterstützung der Farbenfabriken vorm. Bayer & Co. zu Elberfeld habe ich nun zuerst das Dahl'sche Thiotoluidin einer näheren wissenschaftlichen Untersuchung unterworfen und möchte meine bisherigen Resultate hier kurz mittheilen.

Schwefel und *p*-Toluidin.

Erhitzt man 100 g *p*-Toluidin mit 60 g Schwefel in einem Oelbade auf circa 185°, so beginnt nach kurzer Zeit eine lebhafte Schwefelwasserstoffentwicklung, welche nach circa 24 Stunden beendet ist. Das feste Reactionsproduct wird darauf mit Wasserdampf behandelt, bis kein unangegriffenes Toluidin mit den Dämpfen mehr übergeht. Der feste, nicht flüchtige Rückstand liefert beim Auskochen mit Essigsäure oder verdünntem Alkohol eine in schönen, schwach gelb gefärbten Nadeln krystallisirende Substanz, welche bei 191° schmilzt und das Dahl'sche Thiotoluidin in reinem Zustande darstellt. Zwar stimmt die Schwefelbestimmung auf ein Diamidotolylsulfid, allein die Kohlenwasserstoffbestimmung zeigte, dass die Base 4 Wasserstoffatome weniger als dieses enthält und dass sie nach folgender Gleichung entstanden ist:

$$2\,C_6H_4\begin{cases}NH_2\\CH_3\end{cases} + 4\,S = 3\,H_2S + C_{14}H_{12}N_2S.$$

1. 0.1662 g Substanz gaben 0.4271 g Kohlensäure und 0.0804 g Wasser.
2. 0.1286 g » » bei 19.5° und 753 mm B. 13.2 ccm Stickstoff.
3. 0.1957 g » » 0.2077 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_{14}H_{12}N_2S$		Gefunden
C	70.0	70.09 pCt.
H	5.0	5.38 »
N	11.7	11.66 »
S	13.3	13.99 »

Das Moleculargewicht, nach der Raoult'schen Methode bestimmt, ergab die Werthe: 223.9 und 240.8, während obige Formel 240 verlangt.

Das Thiotoluidin zeichnet sich dadurch aus, dass seine alkoholische Lösung prächtig blau fluorescirt. Zur Aufklärung der Constitution desselben wurden die folgenden Versuche unternommen: Um zu prüfen, ob eine der beiden Amidogruppen der Toluidinmoleküle mit in Reaction getreten war, wurde die Base in absolutem Alkohol gelöst und in die siedende Lösung salpetrige Säure eingeleitet. Nach dem Verdünnen mit Wasser schied sich ein flockiger Körper aus, welcher aus Alkohol in prächtigen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkte 118—119° krystallisirte.

Die Analyse ergab:

1. 0.1674 g Substanz gaben 0.4573 g Kohlensäure und 0.0772 g Wasser.
2. 0.1416 g » » bei 16° C. und 756 mm B. 7.9 ccm Stickstoff.

	Ber. für $C_{14}H_{11}NS$	Gefunden
C	74.67	74.63 pCt.
H	4.89	5.12 »
N	6.22	6.47 »

Das Thiotoluidin enthält also nur eine Amidogruppe, während die andere sich bei der Reaction betheiligt hat. Um zu prüfen, ob diese in Form einer Imidgruppe oder einer Nitrilgruppe in dem eben beschriebenen Körper vorhanden war, liess ich Acetylchlorid auf denselben einwirken. Es wurde jedoch wieder die ursprüngliche Substanz erhalten; zu dem gleichen Resultate führte die Einwirkung von Jodmethyl, so dass bei der Reaction beide Wasserstoffatome der einen Amidogruppe ausgetreten sind. Da es möglich war, dass das Thiotoluidin ein Derivat des Dibenzyls oder Stilbens ist, so unterwarf ich dasselbe der Destillation über Zinkstaub, wobei *p*-Toluidin erhalten wurde, welches an seinem Acetylderivate erkannt wurde.

Trotzdem erscheint es mir jedoch möglich, dass in dem Thiotoluidin ein Derivat jener Kohlenwasserstoffe vorliegt. Versetzt man nämlich die Thiobase in Eisessiglösung mit Brom, so erhält man ein Additionsproduct, welches auf das Vorhandensein mehrfacher Kohlenstoffverbindungen hinweist. Mit der Untersuchung desselben bin ich augenblicklich beschäftigt.

Was die in Alkohol unlösliche Base, die eigentliche Muttersubstanz des Primulins, anbelangt, so ist dieselbe nur schwierig rein zu erhalten, da sie in den meisten Lösungsmitteln unlöslich ist. Am besten reinigt man dieselbe durch Krystallisation aus Naphtalin, wobei man sie als ein gelbes, krystallinisches Pulver gewinnt. Die Primulinbase enthält auf zwei Toluidinreste zwei Atome Schwefel und scheint nach folgender Gleichung entstanden zu sein:

$$2\,C_6H_4\begin{cases}CH_3\\NH_2\end{cases} + 6\,S = 4\,H_2S + C_{14}H_{10}N_2S_2.$$

Die Analyse ergab:

1. 0.1786 g Substanz gaben bei 17° C. und 760 mm B. 16.5 ccm Stickstoff.
2. 0.1262 g » » 0.2061 g Baryumsulfat.

	Ber. für $C_{14}H_{10}N_2S_2$	Gefunden
N	10.37	10.72 pCt.
S	23.7	22.5 »

Schwefel und *o*-Toluidin

liefern ebenfalls eine Thiobase, welche aus Alkohol in gelben Blättern vom Schmelzpunkte 120° krystallisirt und welche die gleiche Zusammensetzung, wie die aus *p*-Toluidin erhaltene, besitzt.

Dieselbe giebt mit Brom ein Additionsproduct, welches aus Essigsäure in gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkte 190° krystallisirt. Seine Analyse ergab:

0.1721 g gaben 0.1634 g Bromsilber.

Ber. für $C_{14}H_{12}N_2S.Br_2$		Gefunden
Br	40.0	40.4 pCt.

Da dasselbe durch Kali selbst beim Kochen nicht zersetzt wird, so ist die Möglichkeit ausgeschlossen, dass die beiden Bromatome am Schwefel haften. Vielmehr ist es wahrscheinlich, dass die Methylgruppen der beiden Toluidinmoleküle sich zu CH : CH condensirt haben.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die alkoholische Lösung dieser Base resultirt ein bei 48° schmelzendes Product, welches aus Alkohol in langen Nadeln krystallisirt und noch basische Eigenschaften besitzt. Es scheint demnach auch hier eine Amidogruppe sich an der Reaction betheiligt zu haben.

Ich habe fernerhin Schwefel auf andere Basen, wie z. B. *m*-Toluidin, Cumidin u. s. w., einwirken lassen, und werde, wenn meine diesbezüglichen Versuche beendet sind, hierüber sowie über die Constitution der Thiotoluidine eingehendere Mittheilungen machen.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

---

89. S. Gabriel und K. Kroseberg: Ueber eine bequeme Darstellungsweise des Glycocolls.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCCXXIX.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 14. Januar.)

Benutzt man Chloressigsäure zur Darstellung des Glycocolls, so werden bei Anwendung von Ammoniak [1]) nur Spuren, bei Benutzung von Soda und Ammoniak [2]) 16 — 18 pCt. und bei Anwendung von Ammoniumcarbonat [3]) 20 pCt. der theoretischen Menge an Glycin erhalten.

---

[1]) Heintz, Ann. Chem. Pharm. 122, 283.

[2]) Mauthner und Suida, diese Berichte XXI, Ref. 791 (Monatsh. für Chem. 9, 727).

[3]) Nencki, diese Berichte XVI, 2827.

Nach dem im Folgenden beschriebenen Verfahren gelingt es, den Aethylester der Chloressigsäure bequem und nahezu quantitativ in salzsaures Glycocoll überzuführen.

Wie bereits Goedeckemeyer[1]) mitgetheilt hat, setzen sich moleculare Mengen Phtalimidkalium und Chloressigester zu Phtalylglycocollester, $C_8H_4O_2 . NCH_2 . CO_2 . C_2H_5$ um. Wir haben diesen Versuch wiederholt und zwar mit 100 g Phtalimidkalium und 65 g Chloressigester: die Einwirkung war bei 140—150° nach kurzer Zeit beendet. Zur völligen Umsetzung wurde die Masse noch eine Stunde auf 150° erhalten. Den Kolbeninhalt giesst man vor dem Erkalten in eine Schaale, zerkleinert ihn nach dem Erkalten und löst ihn in 50 procentigem siedendem Alkohol; diese Lösung erstarrt nach dem Erkalten zu einem Krystallbrei, welchen man absaugt und zunächst mit verdünntem Alkohol, dann zur Entfernung des Chlorkaliums mit Wasser auswäscht. Das Gewicht des so erhaltenen Phtalylglycocollesters war 117 g; aus den Mutterlaugen werden noch 5 g gewonnen, so dass die Ausbeute etwa 97 pCt. der Theorie, welche 126 g verlangt, betrug.

Dass diese Phtalylverbindung durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200° in Aethylchlorid, Phtalsäure und Glycocoll zerfällt, hat Goedeckemeyer[2]) gleichfalls schon berichtet. Wir haben uns überzeugt, dass die Spaltung nahezu quantitativ verläuft; so wurden z. B. aus 20 g Phtalylkörper 9.2 g salzsaures Glycocoll d. h. 96 pCt. der Theorie gewonnen.

Lässt demnach die Ausbeute bei dieser Zerlegung mit Salzsäure zwar nichts zu wünschen übrig, so ist es doch, wenn grössere Menge Glycocoll verlangt werden, unbequem und kostspielig mit Einschlussröhren zu arbeiten, welche kaum eine höhere Beschickung als 30 bis 50 g Phtalylverbindung aufzunehmen vermögen.

Wir haben desshalb die Spaltung der Phtalylverbindung durch Kochen mit Salzsäure am Rückflusskühler zu bewerkstelligen versucht; aber vergeblich.

Wohl aber gelingt lediglich durch Kochen mit Salzsäure die gewünschte Abspaltung von Glycocoll, wenn man die Vorsicht gebraucht, den Phtalylglycocollester durch vorangehende Behandlung mit Alkali in

Glycocollphtaloylsäure,
$CO_2H . C_6H_4 . CO . NH . CH_2 . CO_2H$

überzuführen: diese Verseifung verläuft glatt unter folgenden Bedingungen. 1 Mol. Phtalylglycocollester wird mit einer 10 procentigen Lösung von 2 Mol. Kali kurze Zeit zum Sieden erhitzt; nach völligem

[1]) Diese Berichte XXI, 2688.
[2]) loco cit.

Erkalten versetzt man die klare Lösung mit 2 Mol. Chlorwasserstoff (in Form von rauchender Salzsäure) und stellt die Mischung kalt; sie erstarrt bald zu einem Krystallbrei von Glycocollphtaloylsäure, den man absaugt und mit eiskaltem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaction auswäscht. Die Analyse, welche Hr. A. Goldenring mit der einmal aus lauwarmem Wasser umkrystallisirten Säure ausführte, ergab:

Ber. für $C_{10}H_9NO_5 + H_2O$		Gefunden
C	49.79	49.67 pCt.
H	4.56	4.63 »

Die Säure bildet sechsseitige Blättchen, erweicht gegen 100° und schmilzt bei 105—106°. Eine Anzahl von Salzen der Säure, nicht aber die Säure selber ist bereits von Reese [1]) beschrieben worden. Das Silbersalz der Säure gab bei der Analyse:

Ber. für $C_{10}H_7Ag_2NO_5$		Gefunden
Ag	49.51	49.40 pCt.

Die Ausbeute an Glycocollphtaloylsäure beträgt nach obigem Verfahren etwa 85.5 pCt. der theoretischen Menge: der Verlust ist angesichts der merklichen Löslichkeit der Verbindung leicht zu verstehen.

Zur Abspaltung des Glycocolls aus der eben genannten Säure übergiesst man sie in einem Kolben mit dem doppelten Gewichte 20 procentiger reiner Salzsäure und erhitzt sie unter Umschwenken am Rückflusskühler, wobei zunächst eine klare Lösung entsteht: bald darauf scheidet sich in der siedenden Flüssigkeit reichlich Phtalsäure aus. Nach zweistündigem Kochen lässt man erkalten, verdünnt mit Wasser, filtrirt, dampft das Filtrat auf dem Wasserbade ein und nimmt den dabei verbliebenen, nahezu farblosen Rückstand mit wenig eiskaltem Wasser auf, welches die Phtalsäure zurücklässt; nach dem Eindunsten der wässrigen Lösung hinterbleibt salzsaures Glycocoll und zwar ev. nach dem Auswaschen mit absolutem Alkohol als schneeweisses Krystallpulver.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 242, 5 (diese Berichte XX, Ref. 785).

90. Ernst Beckmann: Zur Isomerie der Oximidoverbindungen. — Isomere monosubstituirte Hydroxylamine.

(Eingegangen am 14. Februar.)

Nach einer unlängst gemachten Mittheilung[1]) wird aus dem gewöhnlichen ölig-flüssigen Benzaldoxim — in der Folge auch als α-Oxim bezeichnet — vermittelst Pyroschwefelsäure eine isomere feste Substanz, Isobenzaldoxim — weiterhin auch β-Oxim genannt — erhalten, deren Eigenschaften die Frage anregten, ob nicht ein Polymeres des Benzaldoxims vorliege. Gelegentlich einer Notiz über die Moleculargewichts-Bestimmungen nach der Raoult'schen Gefriermethode habe ich bereits vorläufig angegeben[2]), dass dies Verfahren bei Anwendung von Eisessig für Benzaldoxim und Isobenzaldoxim dieselben zum einfachen Molekül $C_6H_5C:NOH$ führenden Werthe liefert. Vielleicht erscheint die Anwendung von Eisessig in diesem Falle nicht unbedenklich, da nach den früheren Angaben wasserhaltige Säuren das Isobenzaldoxim äusserst leicht in die ölige Verbindung zurückverwandeln. Besondere Versuche haben aber dargethan, dass aus reinem Eisessig die feste Substanz ohne Veränderung umkrystallisirt werden kann.

β-Benzaldoxim; Moleculargewichts-Bestimmung.

Procentgehalt auf 100	Erniedrigung	Molecular-gewicht	Normalwerth
I. Eisessig, Gefrierpunkt = 16.4°.			
0.773	0.243	124	121
1.685	0.526	125	—
II. Eisessig, Gefrierpunkt = 15.7°.			
1.787	0.580	120	—
3.145	1.000	123	—

Bestimmungen des Moleculargewichts in Benzol gestattet nur das ölige Oxim[3]), das feste ist darin in der Kälte nur sehr schwer löslich. Von Wasser wird α-Benzaldoxim kaum, β-Benzaldoxim nur in der Hitze reichlicher aufgenommen.

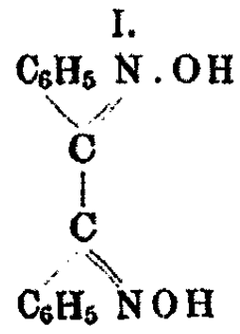
[1]) Diese Berichte XX, 2766.
[2]) Diese Berichte XXI, 1163, Anm.
[3]) Vergl. Zeitschr. für phys. Chem. II, 716.

Durch den Ausschluss einer Polymerie gewinnen diese isomeren Verbindungen bedeutend an Interesse.

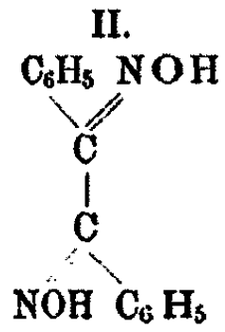
Man wird durch diese Körper an die Isomerie von α- und β-Benzildioxim erinnert, an welche bekanntlich Victor Meyer mit K. Auwers und E. Riecke sehr wichtige theoretische Folgerungen knüpft[1]). Auch hier lässt sich die sogen. α-Verbindung mit Hülfe von Säuren, wenn auch nicht ganz so leicht in eine β-Verbindung verwandeln. Eine Umkehrbarkeit des Vorganges, wie bei den Benzaldoximen ist allerdings nicht beobachtet worden.

Victor Meyer und K. Auwers[2]) fassen die beiden Benzildioxime als geometrische Isomere auf. Zwei einwerthig mit einander verbundene, tetraëdrisch gedachte Kohlenstoffsysteme sind fähig, durch Drehung um die gemeinschaftliche Bindeaxe — bis jeweils die Ecken der beiden Systeme vertical über einander stehen — sich in drei verschiedene bestimmte Gleichgewichtslagen einzustellen, von denen eine die sogen. maleïnoïde oder plansymmetrische Configuration (I) aufweist, während zwei andere, deren Verschiedenheit nur im Modell deutlich hervortritt und für die Eigenschaften wohl nicht von Belang ist, mehr als fumaroïde oder axialsymmetrische Formen angesehen werden können (II).

I.



II.



Auf analoge Art lassen sich offenbar die Isomerien bei den Benzaldoximen nicht erklären. Hier ist das eine der beiden Kohlenstoffsyteme durch Wasserstoff ersetzt und damit der Grund zu derartiger geometrischer Isomerie beseitigt.

Diese Betrachtungen erscheinen aber zunächst noch ohne Belang, da es möglich ist, die Isomerie der Benzaldoxime auf Structurverschiedenheiten zu beziehen.

---

[1]) K. Auwers und V. Meyer, diese Berichte XXI, 784 und 3510. — V. Meyer und E. Riecke, diese Berichte XXI, 946.

[2]) Diese Berichte XXI, 815.

Dem Benzaldoxim wird man nach den Untersuchungen Victor Meyer's und seiner Schüler die Formel $C_6H_5 . \underset{\underset{H}{\cdot}}{C} : N . OH$ geben müssen.

Nach Analogie einer früher von mir beschriebenen Reaction [1]) wäre durch Säuren eine Umlagerung in $\underset{\underset{H}{\cdot}}{C}O . \overset{\overset{C_6 . H_5}{\cdot}}{N} . H$ = Formanilid oder $C_6H_5 . CO . N . H_2$ = Benzamid zu erwarten gewesen, wie aber schon erörtert [2]) liegt in dem β-Benzaldoxim keine dieser Verbindungen vor. Die Weiterführung der Untersuchung hat auf das Bestimmteste erwiesen, dass bei der Umlagerung in β-Oxim die Atomgruppirung $C_6H_5 . C . N$ erhalten bleibt. Ein Platzwechsel der übrigen Atome könnte ausser zu Benzamid noch zu den Verbindungen

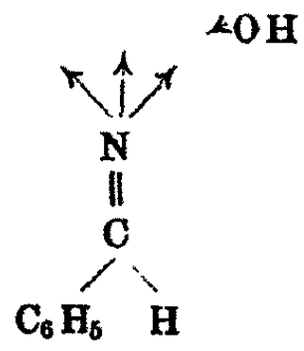
$$C_6H_5 . \underset{\underset{OH}{\cdot}}{C} : NH \quad \text{und} \quad C_6H_5C \vdots \underset{\underset{H}{\cdot}}{N} . OH$$

führen. Die Eigenschaften des β-Benzaldoxims rechtfertigen aber die Annahme solcher Constitutionen nicht.

Nachdem weiterhin der Beweis erbracht war, dass beide Oxime alle Eigenschaften besitzen, welche man nach den herrschenden Ansichten von normalen Monoximen mit einer Hydroxylgruppe erwarten darf, so liegt kein Grund vor, die beiden Verbindungen mit weniger Recht für structuridentisch zu halten, als die Benzildioxime.

Angesichts dieser Umstände legt man sich wohl die Frage vor, ob der von Victor Meyer [3]) geführte Nachweis der Gruppe $= N . OH$ in den Oximen allgemein bindend ist? Aber selbst bei Annahme der Hydroxylgruppe würde nach den van't Hoff-Wislicenus'schen geometrischen Anschauungen das Auftreten von Isomerien leicht erklärlich sein.

Das in der räumlich gedachten Formel



[1]) Diese Berichte XIX, 988; XX, 1507, 2580.
[2]) loc. cit.
[3]) Diese Berichte XVI, 167.

durch Doppelbindung festgehaltene Stickstoffatom kann unter Umständen fünfwerthig auftreten und hat dann noch drei Valenzrichtungen für Anlagerungen zur Verfügung. Je nachdem die Hydroxylgruppe in der einen oder anderen Richtung gebunden wird, dürften sich Isomerien zeigen. Auch bei nur drei möglichen Valenzrichtungen würde die Formel nur in dem Falle eindeutig sein, wenn in Bezug zur Hydroxylgruppe der Phenylrest und das Wasserstoffatom symmetrisch gelagert wären.

An der Hand der Benzaldoxime ist es nun möglich, den sichern experimentellen Nachweis zu führen, dass eine Isomerie von Oximen darauf beruhen kann, dass sie sich von verschiedenen Hydroxylaminen ableiten.

Darstellung von β-Benzaldoxim vermittelst Salzsäure.

Das früher mitgetheilte Verfahren, nach welchem zur Ueberführung des normalen Benzaldoxims in das feste Isomere Pyroschwefelsäure verwendet wird, ist für die Verarbeitung etwas grösserer Mengen wegen der schnellen Rückbildung des Ausgangsmaterials wenig geeignet.

Aeusserst leicht gelingt die Ueberführung in β-Oxim durch Salzsäure. Man braucht nur in die ätherische Lösung des gewöhnlichen Oxims Salzsäure einzuleiten, um β-Oxim als Chlorhydrat abzuscheiden. Beim Zersetzen des Niederschlags mit Sodalösung wird reines festes β-Oxim gewonnen. Bereits von Petraczek [1]) ist obiges Salz dargestellt und als die Verbindung $C_6H_5CH:NOH.HCl$ erkannt worden. Die stattgehabte Umlagerung blieb indessen unbemerkt, wohl in Folge der leichten Rückbildung von α-Benzaldoxim durch wässrige Säure. Bei richtigem Arbeiten kommt die Ausbeute der theoretischen gleich.

Die Einwirkung von Salzsäure auf β-Benzaldoxim in ätherischer Lösung führt natürlich zu dem gleichen Chlorhydrat. Der zunächst ausfallende Niederschlag löst sich in Folge freiwilliger Erwärmung in der Flüssigkeit zum Theil wieder auf, um bei fortdauerndem Einleiten in Form stark glänzender Krystallblätter auf's Neue zu erscheinen. An der Luft condensirt die Substanz Wasserdämpfe und giebt Salzsäure ab.

0.2015 g Substanz gaben 0.1832 g Chlorsilber.

Ber. für $C_6H_5CH:NOH.HCl$		Gefunden
Cl	22.54	22.49 pCt.

[1]) Diese Berichte XVI, 823.

Energischere Behandlung der Oxime mit umlagernden Agentien.

I. α-Benzaldoxim.

Nach einem früher angegebenen Verfahren [1]) wurde eine Lösung von 6 g Substanz in einer Mischung von 24 g Eisessig und 6 g Essigsäureanhydrid mit Salzsäure gesättigt. Die Flüssigkeit blieb dabei klar und färbte sich nur schwach gelblich. Dreistündiges Erhitzen im Wasserbade führte zu folgenden Producten:

a) Benzamid, reichlich, b) Benzonitril, reichlich, daneben Benzaldehyd in geringer Menge [2]).

Diese Verbindungen gehen aus der mit Natriumbicarbonat neutralisirten Flüssigkeit in Aether über. Benzamid ist darin schwerlöslich und krystallisirt beim Abdunsten der Lösung sofort in quadratischen Täfelchen vom Schmelzpunkt 128—130°. Benzonitril und Benzaldehyd können dem Rückstand mit wenig Aether entzogen werden. Bei einer folgenden Behandlung mit freiem Hydroxylamin büssen Benzonitril wie auch Benzaldehyd den Geruch ein. Aus der ätherischen Lösung der Reactionsproducte fällt durch Salzsäure zunächst Benzenylamidoxim, später etwas β-Benzaldoxim in Form von Chlorhydrat. Das für Benzonitril charakteristische Benzenylamidoxim, $C_6H_5C\begin{cases}NH_2\\NOH\end{cases}$, erstarrt eisblumenartig meist erst nach dem Einbringen eines Kryställchens, (F.-P. 80°); β-Benzaldoxim scheidet sich sofort in zarten Nädelchen aus (F.-P. 120—128°).

Bei solcher energischeren Behandlung liefert hiernach α-Benzaldoxim wirklich das zuerst erwartete Umlagerungsproduct: Benzamid,

$$C_6H_5 . \underset{H}{C} : \underset{OH}{N} = C_6H_5 . \underset{O}{\overset{\cdot\cdot}{C}} . \underset{HH}{\overset{\cdot\cdot}{N}},$$

welches dann durch Wasserabspaltung zum Theil in Benzonitril übergeht.

So sehr nun aber auch die gewonnenen Producte den gehegten Erwartungen entsprechen, so erscheint es doch ausser allem Zweifel, dass dieselben nur indirect dem α-Benzaldoxim entstammen. Die Anwesenheit von Salzsäure in dem Umlagerungsgemisch veranlasst, wie auch durch besondere Versuche bestätigt wurde, zunächst eine Ueberführung der α- in die β-Verbindung und erst aus dieser gehen

---

[1]) Diese Berichte XX, 2581.

[2]) Die Entstehung von etwas Benzaldehyd ist aus dem Auftreten von β-Benzaldoxim bei der folgenden Trennung der Körper abgeleitet worden. Bei der Umlagerung der Oxime pflegen stets geringe Mengen der Carbonylverbindungen zu entstehen. Dass ein Theil der angewandten Substanz unverändert geblieben sei, erscheint weniger annehmbar.

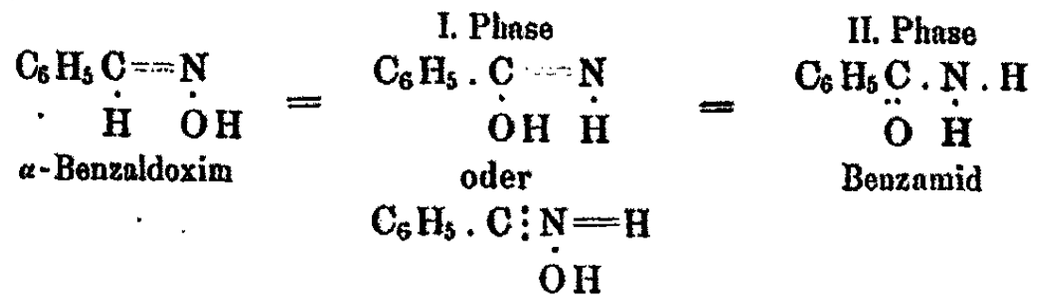
die weiteren Producte hervor. β-Benzaldoxim liefert also die auch von α-Oxim erwarteten Verbindungen und enthält jedenfalls wie dieses die Atomgruppirung $C_6H_5 . C . N$.

II. β-Benzaldoxim.

Dass der Versuch mit β-Benzaldoxim nur eine Wiederholung der obigen Resultate darbot, erscheint nach dem Gesagten als selbstverständlich.

Natriumverbindungen und Alkylirung.

Nach den zuletzt mitgetheilten Versuchen erscheint das β-Benzaldoxim als Mittelglied zwischen α-Benzaldoxim und Benzamid. Man könnte die β-Verbindung wie folgt als die erste Phase der Umlagerung betrachten:



Nach den sich ergebenden Formeln, in welchen das Vorhandensein je einer Hydroxyl- und Imidgruppe angenommen ist, erschien eine Einführung von zwei Atomen Natrium oder doch eine zweifache Alkylirung möglich.

Zunächst liessen es die Erfahrungen bei dem Chlorhydrat noch fraglich erscheinen, ob mit der Entstehung von Natriumverbindungen nicht Umlagerungen verbunden seien. Dies ist aber nicht der Fall. Von jedem der Oxime leitet sich je eine, mit besonderen Eigenschaften ausgestattete Natriumverbindung ab; auch nach längerer Berührung mit überschüssiger alkoholischer Lösung von Natriumalkoholat können hieraus durch Behandlung mit Kohlensäure und Wasser die Oxime unverändert wieder abgeschieden werden.

A. Natriumverbindungen.

1. α-Oxim. Beim Eintragen von flüssigem Benzaldoxim in eine gesättigte Auflösung von Natrium in Alkohol scheidet sich sofort ein ziemlich voluminöses, schwerlösliches Natriumsalz aus. Dasselbe ist bereits von Petraczek [1]) untersucht worden und enthält auf das Molekül Benzaldoxim je ein Atom Natrium.

2. β-Oxim. Unter denselben Bedingungen löst sich das feste Oxim leicht und vollkommen auf. Ein aus Nädelchen bestehender

[1]) l. c.

Niederschlag wird erst durch Zusatz des vielfachen Volumens Aether gebildet. Zur Analyse wurde derselbe unter Anwendung molecularer Mengen der Agentien hergestellt und durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether so viel als möglich gereinigt. Auch hier entsteht eine Mono-Natriumverbindung.

Analyse:

0.5641 g Substanz gaben 0.2710 g Na_2SO_4.

Ber. für $C_6H_5CHNONa$		Gefunden
Na	16.08	15.56 pCt.

B. Alkylirung.

Aethyläther.

Moleculare Mengen von α- bezw. β-Oxim, Natriumalkoholat und Jodäthyl setzen sich in alkoholischer Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur um. Die gewonnenen Aether sind ölig und zeigen keine auffälligen Unterschiede. Anders die:

Benzyläther.

I. α-Oxim. Benzylchorid wirkt auf Benzaldoximnatrium in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam ein. Binnen einigen Tagen verflüssigt sich aber die Mischung unter Ausfallen von Chlornatrium. Wasser scheidet die entstandene Verbindung ölig ab. Aus ätherischer Lösung hinterbleibt dieselbe als ein eigenthümlich riechendes Oel, welches keine Neigung zum Erstarren zeigt. Die gewöhnlichen nicht wässerigen Lösungsmittel nehmen die Substanz leicht auf.

Analyse:

0.2420 g Substanz gaben 13.5 ccm feuchten Stickstoff bei 19° C. und 758.5 mm Druck.

Ber. für $C_6H_5CHNOC_7H_7$		Gefunden
N	6.64	6.40 pCt.

β-Oxim.

Die mit der molecularen Menge Natriumalkoholat in Alkohol gelöste β-Verbindung setzt sich mit Benzylchlorid rasch unter freiwilliger Erwärmung und Abscheidung von Kochsalz um. Der durch Wasser gefällte Benzyläther erstarrt alsbald krystallinisch. Zur Reinigung wird am bequemsten aus Aether umkrystallisirt, worin die Substanz nicht allzu leicht löslich ist. Dieselbe scheidet sich in zarten Nädelchen und Aggregaten ab, welche ganz das Aussehen von Watte haben. Die reine Verbindung schmilzt bei 81—82°.

Analyse:

I. 0.2362 g Substanz gaben 14.38 ccm feuchten Stickstoff bei 19.5° C. und 746 mm Druck.

II. 0.2289 g Substanz gaben 14.00 ccm feuchten Stickstoff bei 19° C. und 745 mm Druck.

	Ber. für $C_6H_5CHNOC_7H_7$	Gefunden I.	Gefunden II.
N	6.64	6.85	6.89 pCt.

Um zu erfahren, ob nicht obigen Formeln entsprechend eine weitere Alkylirung der β-Verbindung möglich sei, wurde ihr Monobenzyläther nochmals mit Natriumalkoholat und Benzylchlorid behandelt. Indessen fand eine weitere Aufnahme von Benzyl nicht statt.

Gegen die erwähnte Formel $C_6H_5C(OH):NH$, d. i. Imidobenzoësäure für das β-Oxim kann unter Anderem noch angeführt werden, dass Hydroxylamin auf dieselbe nicht einwirkt. Pinner hat in den von ihm beschriebenen Benzimidoäther [1]) die Gruppe $=NOH$ für $=NH$ einzuführen vermocht. Die Formel wird übrigens auch durch spätere Versuche (vergl. weiter unten) unhaltbar. Von einer nach der Formel $C_6H_5.C(H):N.OH$ = Benzenylammoniumhydroxyd zusammengesetzten Substanz hätte man — ihre Existenzfähigkeit zugegeben — wohl eine sehr grosse Neigung zur Abspaltung von Wasser und Bildung von Benzonitril erwarten dürfen. Allerdings muss bemerkt werden, dass es zur Zeit noch an vollkommenen Analogien fehlt.

Verhalten der Aether gegen Salzsäure. Hydrolytische Spaltung. — Synthese des β-Benzyläthers aus den Spaltungsproducten.

Nachdem durch die mitgetheilten Versuche Constitutionsunterschiede des α- und β-Oxims sich nicht ergeben hatten, wurde zur hydrolytischen Spaltung geschritten.

Aethyläther [2]).

Die α- und β-Aethylverbindung lösten sich in der fünffachen Menge concentrirter Salzsäure auf. Durch fünfstündiges Erhitzen auf 100° zerfielen beide fast ausschliesslich in Benzoësäure, Salmiak und Chloräthyl, welche in bekannter Weise nachgewiesen wurden. Ein Theil des Aethers war unverändert. Bei der α-Verbindung hatten sich die reichlicher gebildeten Spaltungsproducte in der Salzsäure krystallinisch abgeschieden, während die Lösung der β-Verbindung eine Abscheidung nicht aufwies.

Von den erhaltenen Producten spricht das Chloräthyl dafür, dass Aethyl an Kohlenstoff oder Stickstoff nicht direct, sondern durch Vermittlung von Sauerstoff gebunden ist.

---

[1]) Diese Berichte XVI, 1654.

[2]) Petraczek, diese Berichte l. c.

Für die beiden anderen Substanzen Benzoësäure und Salmiak lag aber der Verdacht nahe, dass sie erst secundär aus primär gebildetem Benzaldehyd und Hydroxylaminchlorhydrat entstanden seien.

$$\text{I.}\quad C_6H_5CH:NOC_7H_7 + H_2O + 2HCl = C_6H_5CHO + H_2NOH.HCl + C_2H_5Cl.$$

$$\text{II.}\quad C_6H_5CHO + H_2NOH.HCl = C_6H_5COOH + NH_4Cl.$$

Durch einen besonderen Versuch mit reinem Benzaldehyd wurde constatirt, dass sich dasselbe mit Hydroxylaminsalz im Sinne der Gleichung II umsetzt.

Von einer eingehenderen Untersuchung der Aethyläther habe ich abgesehen, da die besser charakterisirten Benzyläther sichere Resultate versprachen.

Benzyläther.

Die α-Verbindung wird aus ätherischer Lösung durch Salzsäure nicht gefällt und löst sich nicht in concentrirter wässriger Salzsäure. Als sie mit der letzteren längere Zeit auf 100° erhitzt wurde, erfolgte — von einer Dunkelfärbung abgesehen — anscheinend keine Veränderung. Erst bei 140° fand eine solche unter Bildung einer krystallinischen Abscheidung statt. Die Spaltungsproducte waren entsprechend den oben erhaltenen: Benzylchlorid, Benzoësäure und Salmiak.

Unter gewissen, noch genauer zu ermittelnden Bedingungen gelingt es aber, mit Hülfe von Salzsäure einen Antheil des Aethers in Benzaldehyd und Hydroxylaminsalz zu zerlegen. Erwärmt man eine Lösung des Benzyläthers in alkoholisch-wässriger Salzsäure kurze Zeit, so lässt sich auf Zusatz von Wasser Benzaldehyd mit Aether ausschütteln und weiterhin vermittelst Natriumsulfitverbindung zum bestimmten Nachweise bringen.

Beim Concentriren der salzsauren Flüssigkeit scheiden sich silberglänzende Krystallblättchen aus, welche in ihren Eigenschaften sofort an das von Janny aus Benzylacetoxim gewonnene Benzylhydroxylamin $C_7H_7NH_2O$ erinnern[1]). Während aber aus dem Derivat des Acetoxims das Benzylhydroxylamin leicht schon in der Kälte durch wässrige oder wässrig-ätherische Salzsäure abgespalten wird, ist es bis jetzt noch nicht möglich gewesen, aus α-Benzylaldoxim eine zur näheren Untersuchung ausreichende Menge reinen Hydroxylaminsalzes zu gewinnen.

Die β-Verbindung besitzt die Fähigkeit, ein einfach salzsaures Salz zu bilden. Dasselbe fällt beim Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung krystallinisch aus. F.-P. 146—48°.

---

[1]) Diese Berichte XVI, 175.

Analyse:

0.1621 g Substanz gaben 0.0953 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{14}H_{13}NO.HCl$		Gefunden
Cl	14.34	14.54 pCt.

Im Gegensatz zur α-Verbindung löst sich der β-Benzyläther in concentrirter wässriger Salzsäure in der Wärme auf, ohne dass dabei sofort Spaltung stattfindet. Beim Eindunsten erhält man schöne, kurze nach Salzsäure riechende Prismen, welche nichts anderes sind, als das etwas überschüssige Salzsäure leicht zurückhaltende obige Chlorhydrat. F.-P. 126—129.

Analyse:

0.1546 g Substanz gaben 0.1115 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Cl	14.34	17.84 pCt.

Durch etwas kräftigeres Erwärmen und eine grössere Menge wässerige Salzsäure gelingt aber hier viel leichter und glatter wie bei der α-Verbindung eine Zerlegung in Benzaldehyd und salzsaures Benzylhydroxylamin.

Benzaldehyd kann wie oben abgeschieden und nachgewiesen werden. Das gebildete Benzylhydroxylaminsalz ist von der aus Benzylacetoxim erhaltenen α-Verbindung durchaus verschieden und mag als β-Form bezeichnet werden. Aus der salzsauren Flüssigkeit krystallisirt es erst nach fast völligem Eindunsten und zwar nicht in Blättchen, wie die α-Verbindung, sondern in breiten Nadeln.

Der Körper löst sich bereits leicht in kaltem Alkohol (die α-Form schwer) und kann nur aus wasserfreien, concentrirten alkoholischen Lösungen durch Aether wieder krystallinisch ausgefällt werden. Im reinen Zustande schmilzt die Substanz bereits bei 109—111° (die α-Form sublimirt ohne zu schmelzen). Fehling'sche Lösung wird dadurch schon in der Kälte reducirt.

Analyse:

0.1137 g Substanz gaben 0.1036 g Chlorsilber.

Ber. für $C_7H_7NH_2O.HCl$		Gefunden
Cl	22.26	22.54 pCt.

Wird das gewonnene salzsaure Benzylhydroxylamin in alkoholischer Lösung mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Natriumbicarbonat digerirt, so bildet sich β-Benzaldoxim-Benzyläther mit allen ihm zukommenden Eigenschaften: z. B. seinen charakteristischen watteartigen Krystallaggregaten und dem Schmelzpunkt von 81—82°.

Hiernach kann kein Zweifel mehr bestehen, dass die Verschiedenheit von Oximidoverbindungen auf Isomerien in der Oximidogruppe beruhen kann. Zudem wird durch die Abspaltbarkeit von Benzyl-

hydroxylamin bestätigt, dass dem β-Benzaldoxim die oben erwähnte Formel einer Imidobenzoësäure nicht zukommt.

Zur Constitution der isomeren monosubstituirten Hydroxylamine will ich hier nur bemerken, dass man auf die weiter oben erörterten geometrischen Anschauungen nur dann allein angewiesen ist, wenn man die Abspaltbarkeit des Kohlenwasserstoffrestes durch Halogenwasserstoff als untrüglichen Nachweis des Hydroxyls [1]) gelten lässt. Im anderen Falle würde auch eine Constitutionsisomerie der folgenden Art in Betracht kommen:

$$H_2N-OH \qquad H_2N\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown H\end{matrix}.$$

Es steht zu hoffen, dass die Auffindung und das Studium isomerer monosubstituirter Hydroxylamine auch zur weiteren Aufklärung der von Lossen aufgefundenen räthselhaften Isomerien mehrfach substituirter Hydroxylamine etwas beitragen wird.

Die beschriebenen isomeren Benzyläther haben vielleicht Analoga in den von Victor Meyer und K. Auwers jüngst dargestellten je zwei isomeren Methyläthern des α- bezw. β-Benzildioxims [2]). Auch von diesen geht je einer mit Salzsäure eine Verbindung ein, der andere nicht.

Möglicherweise beruht die Bildung der isomeren Methyläther zum Theil auf der angewandten Methode der Veresterung. Auch aus Acetoxim erhält man bei der Benzylirung nach der Methode von Japp und Klingemann [3]) neben dem bekannten öligen, einen festen, aus Ligroïn in Nadeln krystallisirenden, bei 120—123° schmelzenden Körper. Die salzsaure Verbindung desselben ist ebenfalls fest und schmilzt bei 186—194° unter Zersetzung. α-Benzaldoxim giebt unter denselben Bedingungen neben der α-Verbindung etwas β-Benzyläther.

Versuche, welche bezweckten, aus den Benzyläthern der Benzildioxime substituirte Hydroxylamine zu gewinnen, haben bis jetzt nicht zum Ziel geführt.

Ueber die im Gange befindlichen weiteren Versuche isomere Aldoxime und Ketoxime bezw. deren Derivate durch Umlagerung oder vermittelst isomerer Hydroxylamine durch Synthese darzustellen, werde ich später berichten. Schon jetzt mag aber angedeutet werden, dass die Umlagerungen in der sogenannten Oximidogruppe in hohem Masse von der Natur des damit verbundenen zweiwerthigen Restes abhängen. So werden zwar bei Benzaldoxim u. a., nicht aber bei Acetoxim, Acetophenonoxim u. a. durch Salzsäure Umlagerungen bewirkt. Auch

---

[1]) V. Meyer, l. c.
[2]) Diese Berichte, l. c.
[3]) Annalen d. Chemie 247, 201.

will ich erwähnen, dass die substituirten Hydroxylamine nicht immer unter denselben Bedingungen auf Carboxyle reagiren, wie das Hydroxylamin selbst. So scheint z. B. β-Benzylhydroxylamin auf Benzil nur in alkalischer Lösung einzuwirken.

Für die werthvolle Unterstützung, welche mir Hr. Dr. Hugo Winzer bei dieser Untersuchung hat zu Theil werden lassen, spreche ich ihm auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aus.

Leipzig, Zweites chemisches Laboratorium.

---

91. R. Nietzki und Eduard Müller: Zur Kenntniss des symmetrischen Tetraamidobenzols.

(Eingegangen am 11. Februar.)

Das symmetrische Tetraamidobenzol wurde vor einiger Zeit von Nietzki und Hagenbach [1]) durch Reduction des Dinitrometaphenylendiamins dargestellt.

Die vorliegende Arbeit verfolgte das Ziel, die noch mangelhafte Kenntniss dieser Base durch Darstellung einiger Derivate derselben zu erweitern. Das symmetrische Tetraamidobenzol enthält je zwei Amidogruppenpaare zu einander in Ortho- und ebenso je zwei in Parastellung. Es muss demnach sowohl die Reactionen der Para-, als auch der Orthodiamine zeigen.

Es kann ebenso als Metadiamin aufgefasst werden, doch kommen die Reactionen des Letzteren nur dann in Betracht, wenn eine Parastelle zu einem Amid unbesetzt ist, ein Fall, der hier nicht zutrifft.

Es war hier zu erwarten, dass Essigsäureanhydrid unter Bildung einer doppelten Anhydrobase reagiren würde, welche mit dem von Nietzki und Hagenbach durch Reduction des Diacetyldinitrometaphenylendiamins erhaltenen Diäthenyltetraamidobenzol identisch sein sollte.

Wider Erwarten traf diese Voraussetzung nicht zu.

Mischt man das salzsaure Tetraamidobenzol mit trockenem essigsaurem Natron und erwärmt mit Essigsäureanhydrid, so scheidet sich beim Versetzen mit Wasser ein farbloser Körper ab. Derselbe ist schwer löslich in Alkohol, löst sich jedoch leicht in heissem Eisessig

---

[1]) Diese Berichte XX, 328.

und krystallisirt daraus in langen weissen Nadeln, welche bei 285° schmelzen.

Die Analyse des Körpers ergab Zahlen, welche auf ein Tetracetyltetraamidobenzol schliessen lassen. Auch zeigte die Substanz nicht im Geringsten die Eigenschaften einer Base.

	Berechnet für $C_{14}H_{18}N_4O_4$	Gefunden I.	II.	III.	
C	54.90	54.59	55.08	—	pCt.
H	5.88	6.41	6.46	—	»
N	18.30	—	—	18.75	»

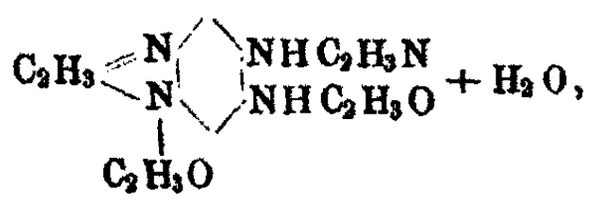
Da dieses Resultat einigermaſsen überraschend war, nahmen wir nach dem Verseifen der Substanz mit Kalilauge eine Essigsäurebestimmung vor.

Die Essigsäure wurde durch Phosphorsäure ausgetrieben, abdestillirt und titrirt.

Dabei wurden aber anstatt der erwarteten vier Moleküle ziemlich genau drei Moleküle Essigsäure erhalten.

	Berechnet	Gefunden
Essigsäure	58.82	58.55 pCt.

Da namentlich die gefundene Stickstoffmenge ein Triacetylderivat ausschloss, so schien die Annahme gerechtfertigt, dass hier eine Triacetyläthenylverbindung von der Formel:



vorlag.

Eine solche Verbindung musste unter Abspaltung dreier Acetylgruppen zerfallen.

Die Untersuchung des Verseifungsproductes führte zu keinem Resultat, als wir aber die Verseifung anstatt mit Kalilauge mit concentrirter Salzsäure vornahmen, liess sich im Rückstande wieder Tetraamidobenzol nachweisen.

Aus letzterer Thatsache muss wohl der Schluss gezogen werden, dass der Körper in der That nur ein Tetracetylderivat ist, dass er aber beim Verseifen mit Kali eine theilweise Anhydrisation erleidet. Aus letzterem Grunde werden nicht alle Acetylgruppen in Form von Essigsäure abgespalten.

Wir haben ferner die Harnstoffe und Schwefelharnstoffe des Tetramidobenzols darzustellen versucht, doch war die Natur der erhaltenen Verbindungen nicht besonders zur näheren Untersuchung einladend.

Leitet man Chlorkohlenoxyd in eine concentrirte wässerige Lösung von salzsaurem Tetraamidobenzol, so scheidet sich ein grauweisser flockiger Niederschlag aus. Der entstandene Körper ist in allen indifferenten Lösungsmitteln so gut wie unlöslich. Er löst sich mit gelbgrüner Farbe in verdünnter Kalilauge und wird daraus durch Säuren wieder abgeschieden.

Die Analyse der auf diese Weise gereinigten Substanz stimmte annäherd auf die Formel $C_8H_6N_4O_2$.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	50.53	50.79	—	pCt.
H	3.16	3.46	—	»
N	29.47	—	28.89	»

Der Körper scheint demnach der Harnstoff von der Formel:

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

zu sein. Interessant sind die entschieden saueren Eigenschaften der Substanz, doch können dieselben mit Hinsicht auf ähnliche an Imidkörpern gemachte Beobachtungen kaum gegen die obige Formel sprechen.

Durch Erhitzen des salzsauren Tetraamidobenzols mit alkoholischem Schwefelkohlenstoff und essigsaurem Natron entsteht ganz analog der Schwefelharnstoff. Derselbe bildet ebenfalls ein schmutzig weisses, nur in Alkalilauge lösliches Pulver.

Auf Grund annähernder Analysen kommt der Substanz die Zusammensetzung:

$$CS<\begin{matrix}HN\\HN\end{matrix}>C_6H_4<\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}>CS \quad \text{zu.}$$

Chinoxaline und Azine aus Tetraamidobenzol [1]).

Die Constitution des Tetraamidobenzols machte es wahrscheinlich, dass dieses auch gegen Doppelketone das Verhalten eines doppelten Orthodiamins zeigen und dass hier die Chinoxalin- oder Azinbildung zweimal im Molekül eintreten würde.

Bei der Einwirkung von Phenanthrenchinon auf Tetraamidobenzol, welche Nietzki und Hagenbach studirten, hatte letzteres allerdings nur mit zweien seiner Amidogruppen reagirt, während die beiden anderen intact geblieben waren.

Auch mit anderen Orthochinonen, wie β-Naphtochinon und Rho-

[1]) Dem Vorschlage von Merz gemäss behalten wir für die von fetten Diketonen abgeleiteten Körper den von Hinsberg in die Chemie eingeführten Namen »Chinoxaline« bei, während die rein aromatischen Körper als »Azine« bezeichnet werden.

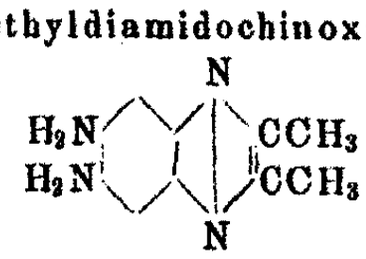
dizonsäure, konnten gut charakterisirte Körper aus der Reihe der Doppelazine nicht erhalten werden.

Dagegen reagirten fette Ketone, wie Diacetyl, Brenztraubensäure, sowie Benzil mit grosser Leichtigkeit, je nach den Bedingungen unter Bildung doppelter oder einfacher Chinoxaline.

Das unlängst fast gleichzeitig von v. Pechmann und von Fittig entdeckte Diacetyl kann überhaupt als bequemes Reagens auf Orthodiamine empfohlen werden.

Fügt man es in wässeriger Lösung zu einer mit essigsaurem Natron versetzten Lösung von salzsaurem Tetraamidobenzol, so scheidet sich sofort ein dicker, aus orangegelben Nadeln bestehender Niederschlag aus. Erwärmt man bei Gegenwart von überschüssigem Diacetyl auf dem Wasserbade, so verschwinden die Nadeln und verwandeln sich schliesslich in ein schweres, sandiges Pulver, welches fast farblos erscheint. Während der erste Körper durch Einwirkung von einem Molekül Diacetyl entstanden war, hatten im letzteren Falle zwei Moleküle desselben reagirt.

Dimethyldiamidochinoxalin:



Die bei gewöhnlicher Temperatur aus Diacetyl und Tetraamidobenzol entstehenden gelben Nadeln lassen sich durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser reinigen. Man erhält schliesslich lange orangegelbe Nadeln von starkem Lichtbrechungsvermögen, welche beim Trocknen zu einem ziegelrothen Pulver zerfallen.

Der Körper sublimirt bei 130—140° unter theilweiser Zersetzung, ohne vorher zu schmelzen. Trotz der beiden Amidogruppen besitzt er nur sehr schwach basische Eigenschaften, ein Verhalten, welches alle hierher gehörigen Substanzen zeigten.

Es scheint diese Eigenschaft durch die Orthostellung der beiden Amidogruppen veranlasst zu werden.

Die Substanz löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe, welche beim Verdünnen durch Roth in Orange übergeht.

Salzsäure löst sie mit rother Farbe. Beim Trocknen auf 100° hält der Körper 1 Molekül Wasser zurück, welches sich nicht ohne Zersetzung desselben austreiben lässt.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}N_4 + H_2O$	Gefunden I.	II.	III.	
C	58.25	58.34	58.70	—	pCt.
H	6.80	6.70	6.92	—	»
N	27.18	—	—	27.73	»

Löst man die Substanz in heissem Alkohol, so krystallisirt sie daraus in gelben Blättchen, welche, wie eine Stickstoffbestimmung erkennen liess, ein Molekül Krystallalkohol enthalten. Letzteres lässt sich bei 100° ebenfalls nicht austreiben.

Ber. für $C_{10}H_{12}N_4 + C_2H_6O$	Gefunden
23.93	24.04 pCt.

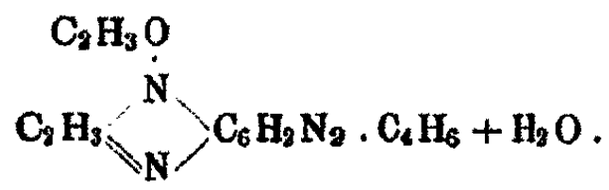
Durch Essigsäureanhydrid wird das Chinoxalin in einen neuen Körper übergeführt, welcher aus Alkohol in gelblich-weissen Nadeln krystallisirt.

Die Analyse führte zu der Formel $C_{14}H_{16}N_4O_2$.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	61.76	61.87	—	pCt.
H	5.88	6.21	—	»
N	20.59	—	20.68	»

Diese Formel würde einem einfachen Diacetylderivat von der Constitution: $C_{10}H_{10}N_4(C_2H_3O)_2$ entsprechen.

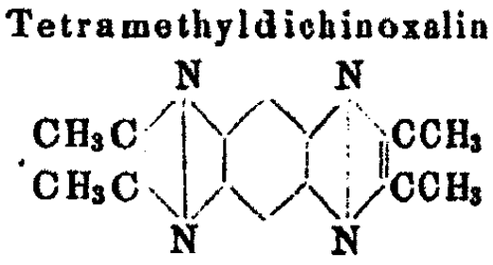
Da aber zwischen den in Orthostellung stehenden Amidogruppen leicht Anhydrisation einzutreten pflegt und die ursprüngliche Substanz 1 Molekül Wasser enthält, so konnte auch hier eine Acetylanhydrobase von der Constitution:



vorliegen.

Diese Auffassung gewinnt dadurch eine Wahrscheinlichkeit, dass beim Verseifen mit Alkali nicht das ursprüngliche Chinoxalin, sondern ein neuer, ziemlich stark basischer Körper entsteht, welcher sich in Säuren mit intensiv rother Farbe löst.

Tetramethyldichinoxalin:



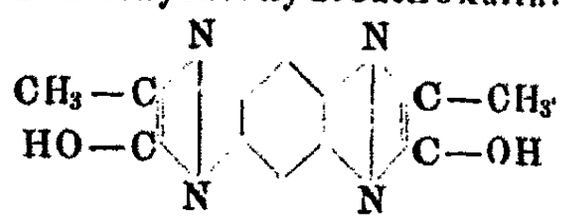
Dieser Körper entsteht aus dem Tetraamidobenzol durch Erwärmen mit überschüssigem Diacetyl. In Wasser, Alkohol und Aether ist er nur spurenweise löslich, er löst sich jedoch ziemlich leicht in heissem Anilin und krystallisirt daraus beim Erkalten in röthlich weissen, sternförmig gruppirten Blättchen. Eisessig löst ihn ziemlich leicht. Durch Mineralsäuren wird die Lösung blau gefärbt und bei längerem Stehen scheiden sich geringe Mengen des sehr unbeständigen Salzes aus.

Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist blaugrün, beim Verdünnen wird sie blau ohne die Farbe weiter zu verändern.

	Ber. für $C_{14}H_{14}N_4$	Gefunden I.	II.	III.	
C	70.58	70.22	70.86	—	pCt.
H	5.89	6.38	6.31	—	»
N	23.53	—	—	23.84	»

Der Körper schmilzt über 300° und sublimirt in Form von schillernden Krystallblättchen.

Dimethyldioxydichinoxalin:



Dieser Körper entsteht durch Einwirkung von Brenztraubensäure auf Tetraamidobenzol, wobei direct zwei Moleküle dieser Säure mit einem Molekül der Base in Reaction treten.

Man erhitzt eine mit Natriumacetat versetzte Lösung des Chlorhydrats mit überschüssiger Brenztraubensäure und filtrirt den nach einiger Zeit ausgeschiedenen Niederschlag ab.

Der entstandene Körper ist in indifferenten Lösungsmitteln ziemlich unlöslich, löst sich jedoch in verdünnter Alkalilauge zu einer schön gelbgrün fluorescirenden Flüssigkeit. Beim längeren Stehen der Lösung in Kalilauge konnte ein in gelben Blättchen krystallisirendes Kaliumsalz erhalten werden.

Aus der Lösung desselben fällen Säuren das Chinoxalin in Form eines voluminösen gelben Niederschlags.

Die Analyse bestätigte die Formel: $C_{12}H_{10}N_4O_2$.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	
C	59.50	59.10	59.19	—	pCt.
H	4.14	4.69	4.80	—	»
N	23.14	—	—	22.95	»

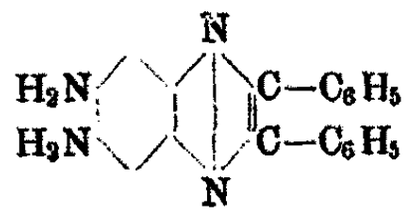
Benzil und Tetraamidobenzol.

Benzil bildet mit Tetraamidobenzol zwei Chinoxaline, je nachdem ein oder zwei Moleküle auf ein Molekül der Base einwirken.

Fügt man zu der mit Natriumacetat versetzten Lösung des Tetraamidobenzolsalzes eine alkoholische Benzillösung und erwärmt, so entstehen stets beide Substanzen neben einander.

Durch Erhitzen des ausgeschiedenen Niederschlags mit 50procentigem Weingeist wird das Monochinoxalin gelöst, während das Dichinoxalin im Rückstand bleibt.

Erstere Substanz, das Diamidodiphenylchinoxalin:



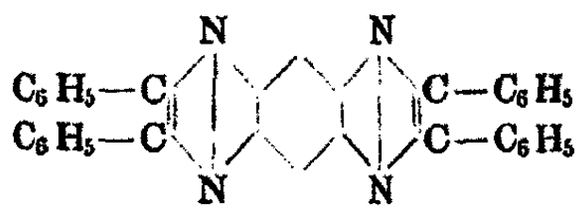
scheidet sich aus der alkoholischen Lösung durch Wasserzusatz ab. Da der Körper basische Eigenschaften besitzt, so wurden diese benutzt, um ihn von dem sonst schwer zu entfernenden unveränderten Benzil zu trennen. Seine alkoholische Lösung wurde mit stark verdünnter Salpetersäure versetzt und der entstehende Niederschlag abfiltrirt. Aus dem Filtrat schieden sich nach einiger Zeit rothbraune Blättchen des schwerlöslichen Nitrats ab. Die daraus abgespaltene Base wurde aus verdünntem Alkohol krystallisirt und bildet gelbe bei 245° schmelzende Blättchen.

Die Analyse bestätigte die Formel: $C_{20}H_{16}N_4$.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	76.92	77.34	—	pCt.
H	5.13	5.62	—	»
N	17.95	—	18.21	»

Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid geht der Körper in ein in gelben Blättchen krystallisirendes Diacetylderivat über.

Das durch Einwirkung von zwei Molekülen Benzil entstehende Tetraphenyldichinoxalin:



bleibt beim Ausziehen der letzteren beschriebenen Substanz in Form eines gelben Niederschlags zurück. Der Körper löst sich leicht in heissem Eisessig, krystallisirt daraus jedoch häufig schon während des Kochens in büschelförmigen Nadeln. Er wird alsdann ausserordentlich schwerlöslich in Eisessig. Fügt man Letzterem jedoch einige Tropfen Salzsäure hinzu, so geht er leicht mit dunkelgrüner Farbe in Lösung.

Concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit blauer Farbe, welche beim Verdünnen durch Roth in Orange übergeht.

Der Schmelzpunkt liegt bei 289°.

Die Analyse bestätigte die Formel: $C_{34}H_{22}N_4$.

		Berechnet I.	II.	III.	
C	83.92	83.75	84.19	—	pCt.
H	4.53	5.24	5.23	—	»
N	11.55	—	—	11.43	»

Oxydationsproducte des Tetraamidobenzols.

Durch Einwirkung von Eisenchlorid und andern in saurer Lösung wirkenden Oxydationsmitteln erhielten Nietzki und Hagenbach aus dem Tetraamidobenzol eine um zwei Wasserstoffatome ärmere Imidverbindung, welche, je nach der Natur der vorhandenen Säure, in Form des braunschillernden Chlorhydrats, oder des grünen Nitrats erhalten wurde. Die freie Base dieses Imids scheidet sich durch Einwirkung des Luftsauerstoffs in gelben Blättchen aus, wenn man die Lösung eines Tetraamidobenzolsalzes mit concentrirter Alkalilauge versetzt.

Für die Darstellung der obigen Derivate des Tetraamidobenzols wurde die wässrige Lösung des Chlorhydrats zur Bindung der darin enthaltenen Salzsäure häufig mit essigsaurem Natron versetzt. Dabei fiel es auf, dass diese Lösung an der Luft schnell eine intensiv rothe Färbung annahm. Blieb dieselbe längere Zeit stehen oder wurde die Oxydation durch Einblasen von Luft befördert, so schieden sich lange Krystallnadeln aus, welche einen cantharidengrünen Metallglanz zeigten.

Der ausgeschiedene Körper zeigte Eigenschaften, welche von denen des früher beschriebenen Imids durchaus verschieden waren.

Zur Darstellung dieser Substanz verfuhren wir folgendermaassen:

10 g salzsaures Tetraamidobenzol wurden mit 20 g essigsaurem Natron in etwa 200 ccm Wasser gelöst, die Flüssigkeit nahezu zum Sieden erhitzt und während 2—3 Stunden ein Luftstrom hindurchgeleitet.

Die erwähnten grünen Nadeln stellen das Acetat einer neuen Base dar. Letztere lässt sich durch Versetzen der rothen wässrigen Lösung des Salzes mit Alkalilauge in Form eines braungelben Niederschlags abscheiden.

Diese Base löst sich ziemlich schwierig in heissem Wasser oder Alkohol und krystallisirt daraus in Form von langen braunen Nadeln.

Wir haben vergeblich versucht, den Körper durch Umkrystallisiren mit Wasser rein zu erhalten. Eine völlige Reinigung gelang erst durch Krystallisiren mit Anilin.

Letzteres löst die Substanz in der Siedehitze ziemlich leicht auf, und beim Erkalten krystallisiren lange gelbe Nadeln.

Dieselben enthalten Krystallanilin und zerfallen beim Waschen mit Weingeist unter Abgabe desselben zu einem braunen Pulver. Zur

sicheren Entfernung des Anilins wurde die Substanz in Eisessig gelöst und nach dem Verdünnen mit Wasser durch Alkali ausgefällt.

Die Analyse der Base sowie verschiedener Salze führte für Erstere zu der Formel: $C_{12}H_{12}N_6$.

	Ber. für $C_{12}H_{12}N_6$	Gefunden I.	II.
C	60.00	59.80	— pCt.
H	5.00	5.35	— »
N	35.00	—	35.24 »

Die mit Wasser krystallisirte Substanz hatte stets zu niedrige Kohlenstoffzahlen ergeben.

Die wässrige, alkoholische und ätherische Lösung, sowie diejenige in Anilin zeichnen sich durch eine schön gelbgrüne Fluorescenz aus.

Eisessig löst sie mit blauvioletter Farbe, welche beim Kochen in Roth übergeht und beim Erkalten wieder zurückkehrt. Ein ähnlicher Farbenumschlag entsteht beim Verdünnen mit Wasser, und es liegt auf der Hand, dass derselbe durch die Bildung verschiedener Acetate bedingt wird.

Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper mit gelber Farbe, welche beim Verdünnen durch Blau und Violett in Roth und schliesslich in Gelb übergeht.

Erhitzt man die Base über 130°, so verliert sie an Gewicht, und der Stickstoffgehalt nimmt successive, schliesslich um etwa 5 pCt. ab. Es scheint somit eine Abspaltung von Ammoniak stattzufinden, welche ziemlich genau einem Molekül entspricht.

Wie schon aus den oben beschriebenen Farbenreactionen ersichtlich ist, bildet die Base mehrere Reihen von Salzen. Dieselben sind aber einerseits wenig beständig, andererseits lassen sie sich wegen der Vielsäurigkeit der Base schwer von constanter Zusammensetzung erhalten. Nur das zweisäurige Nitrat konnte mit Erfolg analysirt werden.

Man erhält dasselbe nach Zusatz von Salpetersäure zu einer Lösung des Acetats in Gestalt von feinen grün glänzenden Nadeln. Da es schon bei einer Temperatur von 50° Salpetersäure verliert, konnte es nur über Kalk und Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet werden und hielt unter diesen Umständen 2 Moleküle Krystallwasser zurück.

	Berechnet für $C_{12}H_{12}N_6(HNO_3)_2 + 2H_2O$	Gefunden I.	II.
C	35.82	36.34	— pCt.
H	4.42	5.10	— »
N	27.86	—	27.61 »

Das Sulfat bildet grüne in Wasser und Alkohol schwerlösliche Nadeln, das Chlorhydrat kupferrothe glänzende Blättchen.

Alle lösen sich in wenig Wasser mit fuchsinrother Farbe und schön gelber Fluorescenz, beim starken Verdünnen schlägt die Färbung plötzlich in Gelb um.

Die verdünnte Lösung färbt Seide oder Wolle fleischroth. Durch Säuren wird diese Färbung in Violett, durch Alkalien in Gelb verwandelt.

Eine Base von der Zusammensetzung $C_{12}H_{12}N_6$ konnte aus dem Tetraamidobenzol wohl nur durch Zusammentritt zweier Moleküle unter Austritt von zwei Stickstoff- und 8 Wasserstoffatomen entstanden sein. Dass der Stickstoff wie bei ähnlichen Reactionen als Ammoniak austritt, konnte durch die Gegenwart des Letzteren in den Mutterlaugen des Farbstoffes leicht bewiesen werden. Die Reaction verläuft mithin nach dem Schema:

$$(C_6H_{10}N_4)_2 + O = C_{12}H_{12}N_6 + 2NH_3 + H_2O.$$

Das ganze Verhalten des Körpers, die Fluorescenz der Base und ihrer Salze, die verschiedene Färbung der Letzteren, je nach ihrem Säuregehalt, wies deutlich darauf hin, dass der Körper in die Klasse der von Witt entdeckten Amidoazine oder Eurhodine gehört. Es konnte nach obiger Formel ein Tetraamidodiphenazin:

$$(H_2N)_2C_6H_2<\begin{matrix}N\\ \cdot\\ N\end{matrix}>C_6H_2(NH_2)_2$$

sein. Das einzige Bedenken gegen diese Auffassung durfte in dem schwachen Basencharakter der Substanz gefunden werden. Die bekannten Diamidoazine, wie das Toluylenroth und seine Homologen sind starke Basen, deren einsäurige Salze durch Wasser nicht gespalten werden.

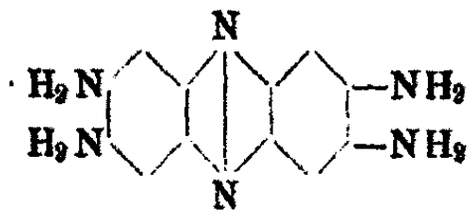
Ein auffallend schwacher Basencharakter war aber schon an den oben beschriebenen Diamidochinoxalinen beobachtet worden, und es ist sehr wahrscheinlich, dass derselbe mit der Orthostellung der Amidogruppen zusammenhängt.

Für die Tetraamidoazinformel spricht die Bildung eines Tetraacetylderivates, welches durch Erwärmen der Base mit Essigsäureanhydrid erhalten wurde. Dasselbe bildet ein orangegelbes, in allen indifferenten Lösungsmitteln unlösliches Pulver.

Bei dem Fehlen jeder Reinigungsmethode konnten von der Analyse auch nur annähernde Resultate erwartet werden, doch lassen sich die erhaltenen Zahlen nur mit einer Tetraacetylverbindung in Einklang bringen.

	Ber. für $C_{12}H_8N_6(C_2H_3O)_4$	Gefunden
C	58.82	57.72 pCt.
H	4.90	5.55 »
N	21.07	21.43 »

Kommt dem Körper wirklich die Formel einer Tetramidophenazins von der Constitution



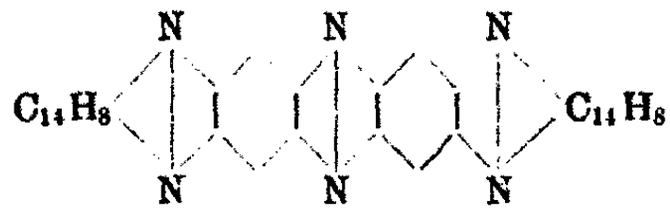
zu, so müssen die beiden zu einander in Orthostellung befindlichen Amidgruppenpaare auf Orthodiketone wieder unter Bildung complicirterer Azine reagiren. In der That werden solche Körper sowohl mit Benzil, als auch mit Phenanthrenchinon erhalten. Dieselben sind jedoch in allen Lösungsmitteln vollkommen unlöslich und konnten deshalb nicht in zur Analyse besonders geeignetem Zustande erhalten werden.

Phenanthrenchinon bildet in eisessigsaurer Lösung einen krystallinischen, grün schillernden Niederschlag, welcher sich in concentrirter Schwefelsäure mit tief blaugrüner Farbe löst, die beim Verdünnen durch Violet und Roth in Orange übergeht.

Der mit Benzil entstehende Körper ist ebenfalls grün, die Schwefelsäurelösung ist blau und variirt beim Verdünnen durch Grün in Roth und Orange.

Einige quantitativ ausgeführte Versuche zeigten, dass hier in der That zwei Moleküle des Diketons auf ein Molekül des Azins reagirten und dass bei Anwendung anderer Verhältnisse ein Rest des im Ueberschuss verwandten Productes zurückblieb:

Dem durch Einwirkung von Phenanthrenchinon entstehenden Körper muss demnach die Constitutionsformel



zukommen, eine Formel, welche nicht weniger als 11 geschlossene Ringe enthält.

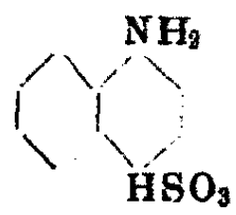
Basel, Universitätslaboratorium.

92. R. Nietzki und Joseph Zübelen: Ueber die Nitrirung der Naphthionsäure.

(Eingegangen am 13. Februar.)

Die Beobachtung, dass Amidosulfosäuren sich in Form ihrer Salze leicht mit Essigsäureanhydrid acetyliren und dann analog dem Acetanilid nitriren lassen, wurde vor einigen Jahren von Nietzki und Benckiser gemacht.

In der Hoffnung, zu einer bequemen Darstellungsmethode des β-Nitronaphtalins zu gelangen, haben wir diese Reaction auf die Naphthionsäure ausgedehnt. Die Piria'sche Naphtionsäure enthält nach den Untersuchungen von Witt die Sulfogruppe in der Stellung αα, es kommt ihr somit die folgende Constitutionsformel zu:



Da nach Witt's Untersuchung bei Einwirkung von Diazokörpern auf diese Säure die Azogruppe in die erste β-Stelle eingreift, so wäre dieses auch von einer Nitrogruppe zu erwarten gewesen. Es hat sich diese Voraussetzung jedoch im Verlauf der Untersuchung nicht bestätigt.

Erhitzt man naphthionsaures Natrium mit Essigsäureanhydrid, so wird es leicht und glatt acetylirt. Die Acetylirung ist schon daran zu erkennen, dass eine in Wasser gelöste Probe durch Säuren nicht mehr gefällt wird, noch sicherer an dem Ausbleiben der Azofarbstoffbildung beim Eintragen der mit Nitrit versetzten sauren Lösung in alkalische Naphtollösung.

Das Acetylirungsproduct wurde direct mit der fünffachen Menge concentrirter Schwefelsäure (auf das angewandte Naphthionat bezogen) möglichst fein angerieben, die Masse stark abgekühlt und die berechnete Salpetersäuremenge, welche mit dem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure gemischt war, allmählich eingetragen. Die Temperatur wurde dabei mittelst einer Kältemischung stets auf dem Nullpunkt gehalten.

Giesst man die Masse auf Eis, so scheiden sich nach einiger Zeit feine gelblich gefärbte Nadeln ab, welche durch Absaugen von der Säure getrennt werden.

Es zeigte sich, dass das entstandene Nitroproduct eine Acetylamidonitrosulfosäure ist, welche die Acetylgruppe verhältnissmässig schwierig abspaltet, während dies bei der entsprechenden Benzolverbindung sehr leicht von statten ging.

Die Acetylverbindung bildet ein beständiges, aus Wasser in gelben Nadeln krystallisirendes Ammoniaksalz, dessen Analyse der Formel $C_{10}H_5NO_2 . SO_3 . NH_4 . NHC_2H_2O$ entsprechende Zahlen ergab:

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	
C	44.03	43.95	—	—	pCt.
H	3.97	4.32	—	—	»
N	12.84	—	13.03	—	»
S	9.78	—	—	10.00	»

Kocht man diese Sulfosäure mit verdünnter Alkalilauge, so wird die Acetylgruppe entfernt und es krystallisirt beim Erkalten das betreffende Salz der Nitronaphtylaminsulfosäure. Mineralsäuren scheiden aus ihren Lösungen die freie Nitronaphtylaminsulfosäure in Gestalt fast farbloser Nadeln ab.

	Berechnet für $C_{10}H_5NH_2NO_2SO_3H$	Gefunden I.	II.	III.	
C	44.77	45.00	—	—	pCt.
H	2.98	3.25	—	—	»
N	10.44	—	10.38	—	»
S	11.94	—	—	12.20	»

Die Nitronaphtionsäure bildet mit Alkalien roth gefärbte, schöne, krystallisirende Salze, von denen das Kalium-, Natrium- und Baryumsalz analysirt wurden.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure geht sie glatt in eine Diazoverbindung über, welche sich mit Phenolen und Aminen zu Azofarbstoffen condensiren lässt.

Durch Reduction entsteht daraus eine Naphtylendiaminsulfosäure, welche sich mit Salzsäure zu einem in farblosen Nadeln krystallisirenden Monochlorhydrat vereinigt.

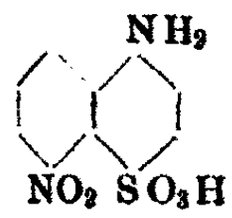
Die Nitronaphtylaminsulfosäure zeichnet sich dadurch aus, dass sie die Sulfogruppe mit aussergewöhnlicher Leichtigkeit abspaltet. Als wir das Acetylderivat in üblicher Weise durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zu verseifen suchten, war neben der Acetylgruppe bereits die Sulfogruppe abgespalten, und aus der schwefelsauren Lösung krystallisirte das Sulfat eines Nitronaphtylamins, welches im Aussehen der freien Nitronaphtylaminsulfosäure täuschend ähnlich war.

Bei der Behandlung mit Alkali ging es jedoch in das freie Nitronaphtylamin über, welches aus Alkohol in rothen Blättchen vom Schmelzpunkt 119° krystallisirte. Dasselbe zeigte überhaupt alle Eigenschaften des von Beilstein und Kuhlberg[1]) dargestellten $\alpha\alpha$-Nitronaphtylamins.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 169, 81.

Da dem Letzteren zweifellos die Stellung $\alpha^1 = \alpha^2$ zukommt, so war damit auch die Constitution der Nitronaphthionsäure bewiesen.

Die Nitrogruppe war somit nicht in die β-Stellung, sondern in die zweite α-Stelle des andern Kerns getreten, entsprechend der Constitutionsformel:



Ob neben dieser Säure noch eine andere Isomere entsteht, haben wir bis jetzt nicht nachweisen können.

Basel. Universitätslaboratorium.

---

93. R. Nietzki und Joseph Zübelen: Zur Kenntniss der β-Naphtol-α-Sulfosäure.

(Eingegangen am 13. Februar.)

Die im vorletzten Heft dieser Berichte[1]) erschienene Mittheilung von O. N. Witt veranlasst uns, einige bei der Untersuchung der β-Naphtol-α-Sulfosäure beobachtete Thatsachen zu veröffentlichen, da eine Fortsetzung dieser Arbeit von anderer Seite nicht beabsichtigt wird.

Wir enthalten uns deshalb auch aller theoretischen Schlüsse über die Constitution dieser Säure und stellen das vorliegende Material den weiteren Bearbeitern des Gebietes zur Verfügung.

Die Abhandlung von Witt enthält die überraschende Thatsache, dass bei der Einwirkung von Diazoverbindungen auf die fragliche Sulfosäure die Azogruppe in die Stelle α_1, also in dieselbe Stellung wie beim β-Naphtol selber, eingreift.

Die vielfach ausgesprochene und auch von dem Einen[2]) von uns vertretene Ansicht, dass die auffallende Nüancenverschiedenheit, welche die Farbstoffe der isomeren β-Naphtolsulfosäuren zeigen, ähnlich wie bei den α-Naphtolsulfosäuren mit einer verschiedenen Stellung der Azogruppe zusammenhängt, wird dadurch hinfällig.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 3489.

[2]) Nietzki, Chemie d. organ. Farbstoffe, S. 44 u. ff. Berlin, Springer's Verlag.

Unsere Versuche erstreckten sich zunächst auf eine Ortsbestimmung der Sulfogruppe.

Wir gingen von der β-Naphtylamin-α-Sulfosäure aus, deren Zusammenhang mit der obigen Naphtolsulfosäure durch Ueberführung in dieselbe schon zur Genüge bewiesen ist.

Obwohl der Name der fraglichen Naphtolsulfosäure, welche sonst auch als Croceïnsäure bezeichnet wird, schon darauf hindeutet, dass eine α-Stellung der Sulfogruppe darin von den meisten Chemikern angenommen wird, ist diese bis jetzt unseres Wissens niemals bewiesen worden. Claus und Volz[1]) glauben sogar die Stellung β_2 für dieselbe annehmen zu müssen.

Es wurde die betreffende β-Naphtylaminsulfosäure in die Diazoverbindung übergeführt und diese mit Alkohol gekocht.

Der nach Verdampfen des Alkohols verbleibende Rückstand wurde mit Baryumcarbonat neutralisirt und so ein aus heissem Wasser schön krystallisirendes Baryumsalz erhalten.

Letzteres wurde in ein Kaliumsalz verwandelt und dieses mit Kalihydrat verschmolzen, wobei α-Naphtol mit allen ihm charakteristischen Eigenschaften erhalten wurde. Damit ist die α-Stellung der Sulfogruppe zweifellos bewiesen.

Bei der Oxydation der Croceïnsäure konnte keine Phtalsäure erhalten werden. Wie uns Hr. Nölting unlängst mittheilt, ist e ihm gelungen, dabei Sulfophtalsäure nachzuweisen.

Die Croceïnsäure zeichnet sich ferner vor ihren bis jetzt bekannten Isomeren dadurch aus, dass sie durch Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure ziemlich glatt in ein Nitroderivat übergeführt wird.

Letzteres ist durch die Patentbeschreibung der Farbenfabrik vormals Bayer[2]) in Elberfeld bekannt und wurde von den Entdeckern mit dem Namen »Croceïngelb« bezeichnet, obwohl es wegen seines geringen Färbevermögens als Farbstoff ohne Bedeutung ist.

Das Croceïngelb bildet ein sehr schönes, in goldgelben Blättchen krystallisirendes Kaliumsalz, welches sich beim Uebersättigen der salpetersäurehaltigen Lösung mit Kaliumcarbonat schwerlöslich abscheidet und durch Umkrystallisiren aus Wasser leicht rein zu erhalten ist.

Obwohl das geringe Färbevermögen eine Mononitroverbindung vermuthen lässt, zeigte die Analyse, dass hier eine Dinitronaphtolsulfosäure vorlag.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 3154.

[2]) Deutsches Patent No. 18 027 vom 18. März 1881.

Die erhaltenen Zahlen sprechen für die Formel:

$$C_{10}H_4OK.SO_3K(NO_2)_2.$$

Ber. für $C_{10}H_4SN_2O_8K_2$		Gefunden
C	30.76	30.50 pCt.
H	1.02	1.31 »
N	7.17	7.30 »
S	8.20	8.30 »
K	20.00	20.02 »

Durch verdünnte Säuren wird dasselbe in das Monokaliumsalz übergeführt, welche aus Wasser in langen, gelben Nadeln krystallisirt.

	Berechnet	Gefunden
K	11.07	10.97 pCt.

Durch Zinnchlorür und Salzsäure wird der Körper leicht reducirt. Es scheidet sich ein farbloses Zinndoppelsalz aus, welches mit Schwefelwasserstoff entzinnt wurde.

Aus der durch Eindampfen etwas concentrirten zinnfreien Lösung fallen auf Zusatz von Salzsäure farblose Nadeln aus, welche durch die Analyse als das Monochlorhydrat der Diamidonaphtolsulfosäure erkannt wurden.

	Berechnet für $C_{10}H_4(NH_2)_2.OH.SO_3H.HCl$	Gefunden I.	II.	III.	
C	41.38	41.50	—	—	pCt.
H	3.79	4.10	—	—	»
N	9.65	—	9.60	—	»
Cl	12.06	—	—	11.80	»

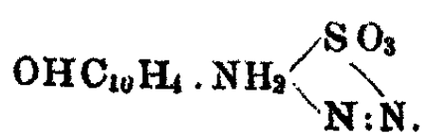
Durch Eisenchlorid und andere Oxydationsmittel wird der Körper in eine um zwei Wasserstoffatome ärmere Imidverbindung übergeführt.

Dieser Körper krystallisirt in braunen, grün schillernden Nadeln.

	Berechnet für $C_{10}H_8SN_2O_4$	Gefunden I.	II.	
C	47.61	47.55	—	pCt.
H	3.17	3.40	—	»
N	11.11	—	11.31	»

Die Diamidonaphtolsulfosäure wird durch Behandlung mit Salzsäure und Natriumnitrit in eine Diazoverbindung übergeführt, welche sich in Form von schwer löslichen grünen Nadeln abscheidet.

Die Analyse ergab die Formel:



	Berechnet für $C_{10}H_7N_3O_4S$	Gefunden I.	II.	
C	45.28	44.98	—	pCt.
H	2.64	2.93	—	»
N	15.84	—	16.10	»

Es war somit nur eine Amidogruppe in die Diazogruppe umgewandelt worden.

Basel, Universitätslaboratorium.

---

94. Martin Freund: Zur Kenntniss des Hydrastins. IV.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Vor einiger Zeit habe ich in Gemeinschaft mit W. Will [1]) gezeigt, dass das Hydrastinin — das Spaltungsproduct des Hydrastins — unter dem Einfluss von Alkali eine eigenthümliche Reaction erleidet, welche analog der Zersetzung der aromatischen Aldehyde in Alkohol und Säure ist. Wir haben damals darauf hingedeutet, dass ein näheres Studium des Hydrastinins, insbesondere sein Verhalten gegen Phenylhydrazin, Aufschluss darüber ertheilen würde, ob dasselbe als Aldehyd zu betrachten ist. Ich habe schon vor längerer Zeit einige Versuche in dieser Richtung angestellt, die bei Gelegenheit wieder aufgenommen werden sollten, mit deren Veröffentlichung ich aber jetzt nicht mehr zögern möchte, nachdem ich durch ein im letzten Heft der Berichte enthaltenes Referat auf die in den Annalen publicirten, interessanten Untersuchungen von W. Roser [2]) aufmerksam geworden bin.

Zunächst möchte ich die Beobachtung Roser's, dass Cotarnin sowohl wie Hydrastinin sich nicht wie tertiäre Basen verhalten, bestätigen. Ich habe bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Hydrastinin stets die Bildung von jodwasserstoffsaurem Hydrastinin constatirt. Da aber Versuche, die zwischen dem Hydrastinin und seinem Jodmethylat liegenden Basen zu isoliren, nicht von Erfolg gekrönt waren und auch bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid kein leicht fassbares Acetylderivat entstand, so wurde jene Beobachtung nicht weiter verfolgt.

Oxydation von Hydrastinin mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.

In der letzten Abhandlung [1]) war gezeigt worden, dass der eine beim Behandeln von Hydrastinin mit Kaliumhydrat gewonnene Körper

[1]) Diese Berichte XX, 2400.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 249, 156.

mit Hydrohydrastinin identisch ist und durch gelinde Oxydation auch in die an Wasserstoff ärmere Base zurückverwandelt werden konnte. War letztere nun wirklich ein Aldehyd und die Hydrobase der entsprechende Alkohol, so musste man erwarten durch weitere Oxydation des Aldehyds zu dem zweiten, bei der Reaction mit Alkali gebildeten Producte — dem Oxyhydrastinin — zu gelangen. Diese Voraussetzung hat sich denn auch vollauf bestätigt.

1 g Hydrastinin wurde mit 100 ccm Wasser und etwas Kalilauge fein angerieben und hierzu unter Umschütteln, aber ohne zu erwärmen solange eine kalt gesättigte Lösung von Kaliumpermanganat gesetzt, bis die Entfärbung nur noch sehr langsam von statten ging. Hierauf wurde filtrirt, der Filterrückstand getrocknet und mit Aether extrahirt. Letzterer hinterliess beim Verdunsten ein bald erstarrendes Oel, welches, aus Petroleumäther krystallisirt, alle Eigenschaften des Oxyhydrastinins zeigte. Das Filtrat wurde mit Schwefelsäure fast neutralisirt und stark eingedampft. Es schieden sich dabei Oeltropfen aus, die beim Erkalten erstarrten und sich ebenfalls als Oxyhydrastinin erwiesen. Die Reaction verläuft beinahe quantitativ.

Durch die Spaltung des Hydrastinins unter dem Einfluss von Alkali sowie durch die Oxydation des Hydrohydrastinins zu Hydrastinin und die Verwandlung des letzteren in das Oxyhydrastinin sind somit die Beziehungen dieser drei Körper festgestellt: sie verhalten sich zu einander wie Alkohol, Aldehyd und Säure.

Ich möchte hierbei bemerken, dass auch das Verhalten von Cotarnin gegen Alkali untersucht worden ist, dass die Reaction aber hierbei nicht so glatt verläuft wie beim Hydrastinin. Auch haben einige Versuche, das Cotarnin durch Oxydation in einen sauerstoffreicheren Körper zu verwandeln, damals zu keinem Resultat geführt. Die Versuche sind neuerdings wieder aufgenommen worden.

Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf Hydrastinin.

Während Phenylhydrazin und sein Chlorhydrat beim Kochen mit Hydrastinin in alkoholischer Lösung ein fassbares Condensationsproduct nicht ergeben haben, lässt sich ein solches bei Anwendung von salzsaurem Hydroxylamin mit Leichtigkeit erhalten. 1 g Base wurde mit 0.5 g Hydroxylaminchlorhydrat und 20 ccm absolutem Alkohol einige Minuten im Kochen erhalten. Beim Erkalten scheidet sich das salzsaure Salz des erwarteten Oxims fast quantitativ in schönen Krystallblättern aus, die ohne weitere Reinigung der Analyse unterworfen wurden.

0.3293 g Substanz gaben 0.1916 g Wasser, 0.6232 g Kohlensäure.

Ber. für $C_{13}H_{12}NO_3 . CH = N . OH . HCl$		Gefunden
C	51.06	51.6 pCt.
H	5.8	6.4 »

Das Chlorhydrat löst sich in Wasser leicht auf; Ammoniak und Natriumcarbonat fällen aus der Lösung die Base, freie Alkalien lösen, im Ueberschuss zugefügt, die Base wieder auf. Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln, welche bei 145—146° schmelzen. Eine Analyse des Körpers führte zu folgenden Zahlen:

0.2672 g Substanz gaben 0.5866 g Kohlensäure, 0.1603 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_{12}NO_2 . CH = NOH$		Gefunden
C	59.46	59.87 pCt.
H	6.3	6.6 »

Das Platindoppelsalz der Base wird in Form eines krystallinischen Niederschlages gewonnen, wenn man kalte Lösungen des Chlorhydrates und von Platinchlorid zusammengiesst.

0.2046 g Substanz gaben 0.0478 g Platin.
0.3971 g Substanz gaben 0.0915 g Platin.

Berechnet für $(C_{11}H_{15}N_2O_3 . Cl)_2PtCl_4$		Gefunden I.	II.
Pt	22.8	23.3	23.05 pCt.

Im Anschluss hieran möchte ich noch einige, gelegentlich gewonnene Verbindungen beschreiben.

Jodjodwasserstoffsaures Hydrastinin.

Kocht man Hydrastinin einige Minuten mit rauchender Jodwasserstoffsäure, so bemerkt man in dem flüssigen Reactionsproduct die Abscheidung eines schwarzen Oeles, welches beim Erkalten zu einer braunen Krystallmasse erstarrt. Löst man dieselbe in verdünntem Alkohol, so scheiden sich aus dem Filtrat prachtvolle, braune Nadeln ab, welche bei 132—134° schmelzen. Dieselbe Verbindung lässt sich auch erhalten, wenn man salzsaures Hydrastinin mit einer Lösung von Jod in Jodkalium fällt. Der Körper ist in heissem Wasser schwer löslich.

0.3050 g Substanz gaben 0.3780 AgJ.

Ber. für $C_{11}H_{11}NO_2J_2 . HJ$		Gefunden
J	66.7	66.97 pCt.

Dibromhydrastinin.

5 g bromwasserstoffsaures Hydrohydrastinin wurden in 70—80 ccm Wasser gelöst und in einen Exsiccator gestellt, in welchem sich ein Schälchen mit Brom befand. Am nächsten Tage hatte sich eine feste rothe Masse ausgeschieden, deren Menge nach dem Auswaschen und Trocknen 14 g betrug. Der Körper wurde mit Alkohol gekocht, und der Rückstand zwei- bis dreimal aus heissem Wasser umkrystallisirt. Man gewinnt so weisse, breite Nadeln, die erst bei ca. 280° schmelzn. Natronlauge, Soda und Ammoniak bringen in der Lösung des Salzes eine Fällung hervor, die bald krystallinisch wird. Aus verdünntem

Alkohol schiessen feine, weisse, verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 125° an.

0.2855 g Substanz gaben 0.3984 g Kohlensäure, 0.0861 g Wasser.
0.2250 g Substanz gaben 0.2411 g AgBr.

	Ber. für $C_{11}H_9Br_2NO_2$	Gefunden
C	38.04	38.08 pCt.
H	2.6	3.3 »
Br	46.1	45.8 »

Die Analyse ertheilt keinen Aufschluss darüber, ob ein Derivat des Hydrastinins oder der hydrirten Base, $C_{11}H_{13}NO_2$, vorliegt. Doch ist anzunehmen, dass letztere bei der Einwirkung des Broms oxydirt wird und in ein Derivat des Hydrastinins übergeht.

Neutrales Pflanzenproduct aus Hydrastis canadensis.

Unter diesem Titel habe ich vor längerer Zeit in Gemeinschaft mit W. Will[1]) einen neutralen Körper beschrieben, welcher in geringer Menge erhalten wurde, wenn man die Extracte der Wurzel von Hydrastis canadensis, noch bevor die Alkaloïde daraus entfernt waren, mit Aether ausschüttelte. Diese Substanz ist, wie auch die schon damals angeführten Analysen andeuten, nichts anderes wie Meconin. Eine weitere Analyse hat dies bestätigt.

0.303 g Substanz gaben 0.6864 g Kohlensäure, 0.1455 g Wasser.

	Ber. für $C_{10}H_{10}O_4$	Gefunden
C	61.8	61.4 pCt.
H	5.15	5.3 »

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung geht die Verbindung glatt in Hemipinsäure über, welche durch den Schmelzpunkt 180° als solche erkannt wurde.

Die schon früher beschriebene, durch Einwirkung von Salpetersäure entstehende Verbindung, welche bei 158° schmilzt, ist Nitromeconin.

Berlin, chem. Abth. des pharmakol. Inst.

---

[1]) Diese Berichte XIX, 2802.

Berichtigungen:

Jahrg. XXII, No. 1, S. 119, Z. 8—11 v. o. lies:

$C_7H_4O_2\left\{\begin{matrix}OCH_3\\OCH_3\end{matrix}\right.$ und $C_7H_3O_2\left\{\begin{matrix}OCH_3\\OCH_3\\COOH\end{matrix}\right.$

Apion Apiolsäure.

» » » 1, » 119, » 14—17 v. o. lies: $C_6H_2\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right.>CH_2$ $\left\{\begin{matrix}OCH_3\\OCH_3\end{matrix}\right.$

» » » 1, » 127, » 10 v. o. lies: »73.09« statt »72.09«.

Nächste Sitzung: Montag, 25. Februar 1889, 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. Februar 1889.

Vorsitzender: Hr. H. Landolt, Vicepräsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Berg, Marseille;
Mallebrein, Dr. Friedrich, Mannheim;
Croasdale, Stuart, Easton, Pa., U. S. A.;
Nemst, Dr. Walther, Leipzig;
Broemme, Dr. W., Middleton, Lancashire;
Frankel, Lee K., Philadelphia, Pa., U. S. A.;
Wendt, Gustav, Berlin;
Holz, Apotheker Max, Greifswald;
Busch, Albert, Villiger, Victor, Schulthees, Oscar, Kübli, Rudolph, } Genève;
Scharrer, Johannes, Cabolet, Hugo, Werth, Max, Töping, Carl, } Erlangen;
Stahl, J., Rostock;
Mäckler, Herrmann, Ernst, Otto, } Basel;
Hundt, Chr., Wagemann, K. E., Kröber, Th., Sieber, Josef, Ahrens, Felix, } Kiel;
More, C. C., Esq., Hartford (Cheshire);
Pfeiffer, Dr. Otto, Waldhof bei Mannheim;
Piotrowski, Seweryn, Goldenring, Alfred, } Berlin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Grabowcki, Ignaz, Skawinski, Thadäus, } Chemieschule Mülhausen i. E. { (durch E. Nölting und St. v. Kostanecki);

Schnaible, John Frederic, Spitzer, George, } Lafayette, Ind., U.S.A. (durch J. U. Nef und H. A. Huston);

Nevinny, Dr. Josef, Docent, Rathhausstrasse 11, Wien I, (durch J. Herzig und R. Wegscheider);

Brückner, Dr. Carl, Kgl. Forstlehranstalt, Aschaffenburg (durch M. Conrad und E. Luck);

Hegler, Robert, Karlstrasse 29, München (durch E. Bamberger und O. Loew);

Kay, J. Taylor, Owens College, Manchester (England) (durch H. G. Colman und A. Harden);

Kautz, Dr. Heinrich, Römerberg 14, Frankfurt a. M. (durch E. Erlenmeyer und L. Betti);

Müller, W. Otto, chem. Labor., Tübingen (durch E. Lellmann und K. Seubert);

Ehrhardt, R., Paulinerstr. 14, Göttingen (durch K. Auwers und L. Gattermann);

Zaertling, R., Schulstr. 6, III, Charlottenburg (durch O. N. Witt und A. Bistrzycki);

Markfeldt, Dr. O., Bergstr. 65, I, Mellin, E., Mauerstr. 8, III, Neumark, Moritz, Invalidenstrasse 98c, III, } Berlin (durch C. Liebermann und A. Bistrzycki).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

604. Schotten, C. Kurzes Lehrbuch der Analyse des Harns. Leipzig und Wien 1888.
605. Francke, O. Br. Chemische Abhandlungen. I. Heft. Leipzig 1889.
606. Report of the commissioner of internal revenue for the fiscal year ended June 30, 1888. Washington 1888.
607. von Hofmann, A. W. Zur Erinnerung an vorangegangene Freunde. Gesammelte Gedächtnissreden. Braunschweig 1888. 3 Bde.

Der Vorsitzende begrüsst das in der Sitzung anwesende auswärtige Mitglied Hrn. Dr. Th. W. Richards aus Cambridge, U. S. A.

Der Vorsitzende: H. Landolt.

Der Schriftführer: A. Pinner.

Mittheilungen.

95. E. Paternò: Bemerkungen in Betreff der Constitution der Filixsäure.

(Eingegangen am 29. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner)

Es ist allgemein bekannt, dass unter den in der Natur vorkommenden Substanzen nur sehr wenige als Abkömmlinge des Naphtalins erkannt worden sind; unter diesen das Juglon, das Santonin und die Lapachosäure. Was die Letztere anbetrifft, so habe ich vor einigen Jahren eine ausgedehnte Arbeit darüber veröffentlicht und bin noch augenblicklich mit dem Studium wichtiger Derivate derselben beschäftigt. Ich habe deshalb meine Aufmerksamkeit auf die Arbeit des Dr. Daccomo über die Filixsäure gelenkt, weil mir deren Umwandlungen, da es sich um ein Derivat des Oxynaphtochinons handelt, werthvolle Anhaltspunkte bei der Fortsetzung meiner Studien über die Lapachosäure hätte liefern können, welch' letztere, wie ich klar bewiesen habe, ebenfalls ein Derivat des Oxynaphtochinons ist. Ein aufmerksames Lesen der Arbeit von Daccomo hat mir indessen gezeigt, dass die Schlussfolgerungen, zu denen er gelangt, mindestens verfrüht sind, und zahlreiche Zweifel sind mir nicht allein über den theoretischen, sondern auch über den experimentellen Theil seiner Arbeit aufgestiegen, die öffentlich auszusprechen ich bei der Wichtigkeit des Gegenstandes für nützlich erachte.

In der in diesen Berichten (XXI, 2970) veröffentlichten Mittheilung wird zunächst gesagt, dass die Filixsäure der Isobuttersäureester des Oxynaphtochinons sei. Obwohl nun dieser Aether nur die Formel $C_{10}H_5\overset{O_2}{O}C_4H_7O = C_{14}H_{12}O_4$ haben und nicht mit sauren Eigenschaften begabt sein kann, hat die Filixsäure nach Daccomo doch die Formel $C_{14}H_{16}O_5$ und seine saure Natur wird nicht in Zweifel gezogen. Ich habe einen Augenblick daran gedacht, Daccomo habe sagen wollen, die Filixsäure sei ein Isobuttersäureester eines Dioxynaphtochinons, d. h. $C_{10}H_4\left\{\begin{matrix}O_2\\OH\\OC_4H_7O,\end{matrix}\right.$ aber abgesehen davon, dass auch in diesem Fall eine Differenz im Wasserstoff vorhanden wäre, wird dieser Annahme durch Daccomo selbst in der in Italien gemachten Veröffentlichung

seiner Arbeit indirect widersprochen. Er giebt nämlich in den Annali di Chimica e Farmacologia (November 1888, S. 301) für die Filixsäure die folgende Structurformel $C_{10}H_8\begin{cases}CO.CH<^{CH_3}_{CH_3}\\(O)_3\\OH\end{cases}$.

Angenommen selbst, dass diese Formel einen oder mehrere Druckfehler in sich fasst, so wird doch immer dadurch wenigstens festgestellt, dass die Filixsäure ein Derivat des Tetrahydronaphtalins sei, einer Substanz, die man doch schwerlich im wahren Sinne des Wortes von den Oxychinonen ableiten könnte. Aber das ist noch nicht Alles. Lässt man nun auch die sicher nicht bedeutungslose Bemerkung von Luck (diese Berichte XXI, 3465) über die Natur der von Daccomo beschriebenen Aether ausser Betracht, wie erklärt man die Thatsache, dass ein Oxychinon des Naphtalins und mehr noch des Hydronaphtalins mit solcher Leichtigkeit 6 Atome Wasserstoff aufnimmt? Giebt es in der ganzen Chemie ein einziges derartiges Beispiel? Die Lapachosäure selbst, welche doch eine ungesättigte Seitenkette enthält, nimmt unter denselben Bedingungen, unter denen Daccomo gearbeitet hat, nur 2 Wasserstoffatome auf. —

Was nun die Verbindung $C_{14}H_{22}O_{11}$ das Oxydationsproduct der angenommenen Hydrofilixsäure anbetrifft, so ist dieselbe absolut unmöglich, denn unter der günstigsten Hypothese, dass die Filixsäure die Constitution $C_{10}H_8\begin{cases}O.C_4H_7O\\O_2\\OH\end{cases}$ habe, müsste man annehmen, dass im Kern des Hydronaphtalins 6 Sauerstoffatome mit solcher Leichtigkeit substituirt werden könnten. Aber auf diesem Theil der Arbeit von Daccomo lastet ein Fehler; ebenso schwer zu erkennen, als schwer ist einzusehen, wie er überhaupt eintreten konnte. Daccomo stellt die Formel $C_{14}H_{22}O_{11}$ fest, indem er sich auf die Verbrennung eines Baryumsalzes stützt und vergisst, dass in diesem Falle ein guter Theil des Kohlenstoffes unter der Form von kohlensaurem Baryum zurückbleibt, den er also als Sauerstoff berechnet. — Ich will noch eine letzte Bemerkung, von den vielen, die ich noch machen könnte, hinzufügen, sie bezieht sich auf die Verbindung der Filixsäure mit dem Phenylhydrazin. Ist es je möglich, dass ein Oxychinon sich mit 4 Molekülen Phenylhydrazin verbinde, wie Daccomo mit solcher Leichtigkeit annimmt? Existiren in der Chemie analoge Fälle?

Diese Bemerkungen in Gemeinschaft mit denen von Luck führen mich zu dem Schluss, dass bis jetzt nicht nur nichts über die Constitution der Filixsäure bekannt ist, sondern, dass es auch wünschenswerth sei, das Studium dieser wichtigen Substanz mit grösserer Sorgfalt

auf breiterer Grundlage von Kenntnissen zu wiederholen, um zu verhindern, dass durch schlecht angestellte Versuche und grundlose Schlussfolgerungen die Frage nach der Constitution dieser Verbindung unnöthiger Weise complicirt werde.

Palermo, im Januar 1889.

---

96. E. Paternò: Ueber die vom Jodoform hervorgerufene moleculare Erniedrigung im Gefrierpunkt des Benzols.

(Eingegangen am 29. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In seinen Untersuchungen über die Gefrierpunkte von Lösungen organischer Substanzen hat Raoult gefunden, dass die moleculare Erniedrigung für jedes Lösungsmittel stets 2 Werthe hat, von denen der eine, der in weitaus den meisten Fällen statt hat, das doppelte des anderen ausmacht und als der normale betrachtet werden muss. Die Substanzen, welche anormale Erniedrigung zeigen, existiren nur in kleiner Zahl und meist ist sie nicht gleich für die verschiedenen Lösungsmittel; die Essigsäure bietet eine sehr kleine Zahl von Ausnahmen dar, während das Benzol die Hälfte der normalen Erniedrigung für die Alkohole, die Säuren und die Phenole nach den Untersuchungen von Raoult und auch für die Oxime nach denjenigen von Beckmann[1]) ergiebt, und ist es erwähnenswerth, dass diese Körper, welche in jedem Lösungsmittel normale und anormale Erniedrigung hervorrufen, wohlbestimmten Gruppen angehören.[2])

Im Falle des Benzols hat man die Ausnahme nur für hydroxylirte Substanzen, obwohl man nach meinen Untersuchungen über das Verhalten der Substitutionsproducte des Phenols und seiner Homologen [3]) das Gegentheil versichern könnte. Ausser den Säuren, den Alkoholen, den Phenolen (?) und den Oximen hat aber noch eine Substanz Raoult Zahlen gegeben, die ihn zur Annahme einer doppelten Molecularformel der allgemein angenommenen geführt haben, und diese Substanz ist das Jodoform. [4])

Da es sich um eine Verbindung so einfacher Constitution und so reich an einem mineralischen Element handelt, nahm ich mir vor, sie

---

[1]) Diese Berichte XXI, 766.
[2]) Raoult, Annales 6me serie t. II, p. 88.
[3]) Diese Berichte XXI, 3178.
[4]) Annales, 6me serie t. VIII.

einem genauen Studium zu unterwerfen, um zu sehen einerseits, ob sich die Anomalie auch auf andere Lösungsmittel ausser dem Benzol erstreckt, andererseits, bis zu welchem Punkte sie sich beim Wechsel der Concentration aufrecht erhält. Das Jodoform ist jedoch zu wenig in Essigsäure löslich und musste ich mich deshalb begnügen, die Versuche mit dem Benzol zu wiederholen.

Hier die erhaltenen Resultate:

Gewicht des Jodoforms in 100 Th. Benzol	Gefrierpunktserniedrigung	Erniedrigungscoëfficient	Moleculare Erniedrigung
1) 1.2161 g	0.19°	0.156	61.46
2) 1.3822 »	0.21°	0.151	59.49
3) 2.3409 »	0.33°	0.145	57.13
4) 3.5919 »	0.50°	0.139	54.76
5) 3.6561 »	0.51°	0.139	54.76
6) 5.8615 »	0.81°	0.138	54.37
7) 10.5385 »	1.51°	0.143	56.34

Zu diesen Daten füge ich noch hinzu, dass die eben dargestellte Lösung des Jodoforms in Benzol leicht gelb gefärbt ist, sich dann aber fast augenblicklich braun färbt, Zeichen einer theilweisen Zersetzung. Ich habe darauf prüfen wollen, ob diese Zersetzung schnell mit der Zeit fortschreitet, habe aber gefunden, dass der Gefrierpunkt der Lösungen 2) und 5) keine merkbare Aenderung erleidet, gleichgültig, ob er unmittelbar, oder nach 6 oder nach 24 Stunden bestimmt wurde.

Aus den vorstehenden Versuchen folgt, dass die durch das Jodoform bewirkte Gefrierpunktserniedrigung des Benzols als normal angesehen werden muss und dass, wenn sie sich wirklich von der Norm entfernt, dies im entgegengesetzten Sinne erfolgt, um eine höhere moleculare Complexität anzunehmen, und sie würde höchstens beweisen, dass das Jodoform eine theilweise Zersetzung erleidet. Offenbar beruhte demnach die Angabe Raoult's auf einem Missverständniss.

Palermo, im Januar 1889.

97. E. Paternò und A. Peratoner: Neue Versuche zur Darstellung von Titanäthyl.

(Eingegangen am 29. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Anfange des vorigen Jahres haben wir einige Versuche unternommen, um zu sehen ob es unter Variirung der Bedingungen nicht möglich wäre metallorganische Verbindungen des Titans darzustellen entsprechend denjenigen, welche das Silicium und das Zinn bilden und bis zu einem gewissen Punkte auch das Germanium [1]). Diese Untersuchungen hatten ein gewisses Interesse, theils weil es anderen Experimentatoren wie Cahours [2]) und A. Schumann [3]) nicht gelungen war, das Titanäthyl zu erhalten, theils weil bisher allgemein keine metallorganische Verbindung derjenigen Elemente dargestellt worden ist, welche in den 3 grossen Gruppen des periodischen Systems die elektropositiveren Untergruppen bilden. Selbst Mendelejeff entwickelte in der Vorausbestimmung der Eigenschaften des Ekasiliciums, des späteren Germaniums, dass ein scharfer Unterschied zwischen dem neuen Elemente und dem Titan darin bestehen müsse, dass Es wie Si, C und Sn metallorganische Verbindungen bilden, während das Titan, einer ungeraden Reihe des Systems angehörend, keine derartige Verbindung eingehen würde [4]).

Obwohl unsere Untersuchungen die Frage nicht vollkommen lösen, so schliessen sie, wie uns scheint, doch die Möglichkeit nicht aus, das Titanäthyl zu erhalten.

Die Einwirkung des Titanchlorids auf das Zinkäthyl ist, wie schon von Cahours und Schumann beobachtet wurde, von einer sehr heftigen und reichlichen Gasentwicklung begleitet. Lässt man dagegen langsam Titantetrachlorid zu in einem Gemisch von Schnee und Kochsalz wohl abgekühltem Zinkäthyl tropfen, so findet zwar ebenfalls energische Reaction statt, jedoch ohne Gasentwicklung und wenn man soviel Titanchlorid hinzugefügt hat, wie einem Molekül auf zwei Moleküle Zinkäthyl entspricht, so gerinnt beim ruhigen Stehen das Ganze zu einer festen braunen Masse, welche sich auch beim Erwärmen nicht weiter verändert, aus welcher man sogar durch Destillation den Ueberschuss eines der beiden Bestandtheile entfernen kann, wenn die beiden Substanzen nicht genau in dem oben angegebenen Verhältniss angewandt wurden.

---

[1]) Winkler, Journ. für prakt. Chem. 36, 204, 1887.
[2]) Ann. Chem. Pharm. u. Phys. III, Serie A. 62, 286.
[3]) Diese Berichte XXI, 1080.
[4]) Moniteur scientifique 1879, 725.
Ann. Chem. Pharm. Suppl. VIII, 202.

Titanchlorid und Zinkäthyl vereinigen sich demnach zu der festen Verbindung, $TiCl_4 + 2\,Zn(C_2H_5)_2$. Diese Substanz wird durch Wasser heftig zersetzt, indem sich gasförmige Producte und eine bemerkenswerthe Menge von freiem Zink bilden, ausserdem aber auch kleine Quantitäten eines Oels, das durch Wasserdampfdestillation abgeschieden werden kann. Bei Anwendung von 150 g Zinkäthyl und der entsprechenden Menge Titanchlorid (120 g) in 15 verschiedenen Operationen ist es uns gelungen nach dem Zersetzen mit Wasser und der Destillation im Wasserdampfstrom 21 g dieser öligen Substanz zu erhalten. Sie hat keinen bestimmten Siedepunkt, sondern geht von 120 bis ca. 300° über; man kann sie jedoch in zwei Fractionen trennen, von denen die eine von 120—130°, die andere bei 220—270° siedet.

Die erstere wurde, nachdem man sie durch Behandeln mit rauchender Salpetersäure von Spuren Titan befreit hatte, als Octan erkannt. In der That gaben 0.1580 g 0.2279 g Wasser und 0.4871 g Kohlensäure d. h. in Procenten:

84.06 pCt. C
16.02 » H

während sich für die Formel C_8H_{18} berechnet:

C = 84.21 und H = 15.79 pCt.

Die Dampfdichte wurde nach V. Meyer im Dampf von Aethylbenzoat bestimmt und zu 4.42 gefunden, während die Formel C_8H_{18} 3.95 verlangt.

Der bei 270° siedende Theil enthält beträchtliche Mengen Titan. Die Analyse führte zu den folgenden Resultaten:

I. 0.1602 g gaben 0.2004 g Wasser und 0.4603 g Kohlensäure.

II. 0.3767 g im geschlossenen Rohr mit rauchender Salpetersäure oxydirt, gaben 0.0485 g Titansäureanhydrid.

Aus diesen Zahlen berechnet sich:

C	78.37 pCt.
H	13.91 »
Ti	7.73 »
	100.01 pCt.

Diese Zusammensetzung entspricht nicht dem Titantetraäthyl, $Ti(C_2H_5)_4$, das bei der Reaction hätte entstehen sollen und für das sich die folgenden Zahlen berechnen:

C	58.53 pCt.
H	12.19 »
Ti	29.26 »

Die Gasdichte wurde im Naphtylamindampf zu 5.74 gefunden, während sie sich nach der obigen Formel zu 5.46 berechnet.

Wenn man jedoch annimmt, dass in dem analysirten Product das ganze Titan, das 7.732 erreicht, in Form von Titanäthyl vorhanden

sei, so berechnet sich, dass demselben 15.46 Kohlenstoff und 3.22 Wasserstoff entsprechen und es bleiben demnach in Gestalt einer anderen Verbindung 62.91 Kohlenstoff und 10.69 Wasserstoff disponibel. Dieses letzte Verhältniss von Kohlenstoff und Wasserstoff, die in dem analysirten Körper nicht in Verbindung mit dem Titan vorhanden sein würden und von denen wohl anzunehmen erlaubt ist, dass sie einen Kohlenwasserstoff bilden, auf 100 Theile berechnet ergiebt für den Kohlenstoff 85.4 und den Wasserstoff 14.5, Zahlen, welche sich merklich den von der Theorie für das Octan verlangten nähern. Es scheint uns demnach die Annahme gerechtfertigt, dass das analysirte Product ein Gemisch von Titanäthyl und Octan ist. Das wird auch durch die Thatsache bestätigt, dass man aus der bei 220—230° siedenden Fraction, in der wir 78.54 pCt. Kohlenstoff und 14.06 pCt. Wasserstoff (Halogen) gefunden hatten, nachdem sie mit rauchender Salpetersäure behandelt war, Octan gewinnen konnte; ganz abgesehen von der anderen Beobachtung, dass sich bei wiederholter Destillation des bei 270—275° siedenden Antheils der Siedepunkt beträchtlich erniedrigt.

Aus den vorstehenden wenn auch immer unvollständigen Versuchen kann unserer Ansicht nach gefolgert werden, dass bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Titantetrachlorid, wenngleich der grössere Theil eine tiefe Umwandlung erleidet, sich doch eine titanhaltige organische Verbindung bildet, wahrscheinlich sogar Titantetraäthyl. Diese Verbindung, deren Siedepunkt bei ca. 270° liegt, muss sehr wenig beständig sein und sich im isolirten Zustand unter gewöhnlichem Druck nicht destilliren lassen. Wir sind deshalb überzeugt, dass, wenn man die Darstellung in grösserem Maassstabe wiederholt und unter vermindertem Druck destillirt, es nicht unmöglich sein wird, das Titanäthyl in reinem Zustande zu erhalten.

Uebrigens hat Mendelejeff nicht die Möglichkeit der Existenz metallorganischer Verbindungen des Titans und analoger Elemente überhaupt geleugnet, sondern nur versichert, dass sie schwer zu gewinnen sein und ein anderes Verhalten wie die bis jetzt bekannten metallorganischen Verbindungen zeigen würde [1]).

Die von uns bei dieser Reaction beobachtete Bildung von Octan, sei es, dass dasselbe ein unmittelbares Einwirkungsproduct des Wassers auf die Verbindung, $TiCl_4 + 2\,Zn(C_2H_5)_2$ oder ein Zersetzungsproduct des Titanäthyls oder eines analogen Körpers sei, scheint uns nicht ohne Interesse; sind doch bisher unter den Kohlenwasserstoffen, welche man aus dem Zinkäthyl natürlich nur in Reactionen erhält, bei denen keine anderen Kohlenstoffverbindungen angewandt werden, nur solche, die höchstens 4 Atome Kohlenstoff enthalten, beobachtet worden.

---

[1]) Ann. Suppl. VIII, 152.

Wir halten nicht damit zurück, dass uns für einen Augenblick der Zweifel aufgestiegen ist, ob nicht in unserm Titanchlorid, obwohl durch wiederholte fractionirte Destillation gereinigt, Ekasilicium (Germanium) enthalten sein könnte, das nach Mendelejeff, wie auch Winkler bewiesen hat, eine Tetraäthylverbindung liefert, und ob nicht die Einwirkung des Zinkäthyls eine übrigens sehr rationelle Methode zur Trennung des Germaniums vom Titan wäre.

Berücksichtigt man aber die Untersuchungen von Thorpe, so scheint uns die Menge der von uns aus 120 g Titanchlorid erhaltenen metallorganischen Verbindung zu gross zu sein, um unsern Zweifel begründet erscheinen zu lassen.

Wir bedauern, dass die Hülfsmittel des Laboratoriums uns bisher nicht gestattet haben, die Arbeit in grösserem Maassstabe zu wiederholen und so haben wir uns begnügen müssen diese kurze Notiz zu veröffentlichen.

Palermo, Laboratorium der Universität. Januar 1889.

---

98. O. Loew: Ueber Bildung von Zuckerarten aus Formaldehyd.

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

Ich habe in einer früheren Mittheilung[1]) erwähnt, dass verschiedene Basen einen sehr verschiedenen Grad von Condensationswirkung beim Formaldehyd äussern. So wirken schon auffallend geringe Mengen von Bleioxyd in der Wärme condensirend; bei gewöhnlicher Temperatur allerdings ist Bleioxyd ganz unwirksam. Kalk ist ein besseres Condensationsmittel als Baryt; Kali und Natron aber stehen diesen beiden weit nach, wie folgende Versuche bewiesen. Eine 3procentige Lösung von Formaldehyd wurde mit etwas Kalkbrei geschüttelt und nach einer halben Stunde filtrirt. Das Filtrat wurde in zwei gleiche Theile getheilt und zur einen Hälfte so lange eine concentrirte Sodalösung gefügt, als noch ein Niederschlag von kohlensaurem Kalk entstand.

Beide Mischungen wurden in verschlossenen Kolben stehen gelassen. Nach vier Tagen war in der Controlmischung der Condensationsvorgang vollendet, in der Natronmischung zeigte sich aber selbst nach 6 Tagen noch keine Spur Zucker; der Aldehyd war zum Theil in Ameisensäure übergegangen, zum grössten Theil aber unverändert

[1]) Diese Berichte XXI, 271.

geblieben. Beim Erwärmen dieser Mischung wurde zwar etwas Zucker gebildet, aber auch unter Gelbfärbung sofort wieder zersetzt. Andere Versuche, bei denen ich zu einer 1 procentigen Formaldehydlösung je 1 pCt. Aetzkali und Aetznatron fügte, verliefen bei gewöhnlicher Temperatur ebenso unbefriedigend. Ein der Rohformose ähnliches Product entsteht jedoch, wenn eine Formaldehydlösung von 0.1 pCt. mit 0.1 pCt. Kaliumcarbonat mehrere Stunden gelinde erwärmt wird. Im Allgemeinen lässt sich sagen, dass die Ameisensäurebildung um so stärker, d. h. die Zuckerbildung um so schwächer ist, je concentrirter der Formaldehyd und je concentrirter und stärker die Basis ist. Mit der Abschwächung der Basis über einen gewissen Grad hinaus, hört die Condensationswirkung ganz auf. So gelingt es z. B. unter keinen Umständen, mit Magnesia bei einer 1 procentigen oder auch nur einer 0.1 procentigen Lösung von Formaldehyd selbst bei mehrtägigem Erwärmen auf 80—90° Condensation herbeizuführen[1]). Allerdings gelingt, wie ich früher erwähnte, die Condensation dann, wenn man Bittersalzlösung mit Bleioxyd schüttelt und das alkalisch reagirende Filtrat mit verdünnter Formaldehydlösung erwärmt; allein bei genauerer Untersuchung hat sich herausgestellt, dass in dieser Lösung etwas Bleioxyd vorhanden ist (in Form eines basischen Magnesiumbleisulfats?) und dass dieser Basis allein das Condensationsvermögen dieser Lösung zuzuschreiben ist.

Der Entstehung von Bleioxyd resp. Bleihydroxyd ist es auch zuzuschreiben, dass beim Erwärmen von verdünntem Formaldehyd mit metallischem Blei bald Zucker gebildet wird. Unter schwacher Gasentwicklung (Wasserstoff?) tritt allmählich eine Trübung von äusserst fein suspendirtem Bleihydroxyd auf und bald darauf findet die Zuckerbildung statt. Dieser Versuch gelingt besonders deutlich, wenn man in eine etwa 1 procentige Formaldelösung 10—15 pCt. frisch granulirtes, metallisch glänzendes Blei bringt und auf 80—90° erwärmt. Nach 1 Stunde findet man erst Spuren Zucker, nach 3 Stunden ist der Condensationsvorgang beendet. Sind zugleich schwefelsaure Salze in Lösung, so wird das Blei weit langsammer angegriffen, man bemerkt jene Trübung nicht, und die Condensation nimmt 6—10 Mal so lange Zeit in Anspruch. Der Umstand, dass im ersteren Fall weit mehr ameisensaures Blei gebildet wird, bedingt auch zuletzt eine saure Reaction.

Dem geringen Bleigehalt des käuflichen Zinns ist es jedenfalls auch zuzuschreiben, dass man beim Kochen verdünnter Formaldehydlösungen mit Zinn Condensation erzielen kann. Das hierbei gebildete Product, das ich früher Pseudoformose genannt habe, besteht, wie

[1]) Auch das Durchleiten eines schwachen elektrischen Stromes ändert das Verhalten nicht, es bildet sich dabei lediglich ameisensaure Magnesia.

ich späterhin auch vermuthungsweise äusserte[1]), aus mehreren isomeren Zuckerarten.

Die Fragen, warum nur den Basen und nicht den Säuren condensirende Wirkung auf den Formaldehyd zukommen, warum stets mehrere Zuckerarten neben einander entstehen und unter welchen Bedingungen eine ganz bestimmte Zuckerart zu erhalten sei, beschäftigten mich längere Zeit. Was die erste Frage betrifft, so ist wohl nicht zu bezweifeln, dass der Condensationsvorgang mit einer intermediären, leicht wieder dissociirenden Verbindung mit den Basen verknüpft ist, was schon daraus erhellt, dass eine Formaldehydlösung erheblich mehr Calciumhydroxyd löst, als Wasser[2]).

Aber auch Bleioxyd liefert eine Verbindung. Wenn man Bleiglätte mit einer 16—20procentigen Formaldehydlösung auf dem Wasserbade erwärmt (etwa 15 g Bleiglätte mit 25 ccm jener Lösung), so verwandelt sich das Oxyd unter bedeutender Volumenzunahme und Reduction eines geringen Antheils zu Metall in eine weisse lockere Masse. Wird dieselbe nach dem Erkalten mit Wasser gewaschen, wobei ameisensaures Blei entfernt wird, gut abgepresst und über Schwefelsäure getrocknet, so hat man ein, unverändertes Bleioxyd, wahrscheinlich auch Bleihydroxyd, enthaltendes Präparat, welches sich beim trockenen Erhitzen erst schwärzt unter Abscheidung von Blei und dann gleich darauf sich zu gelbem Bleioxyd oxydirt.

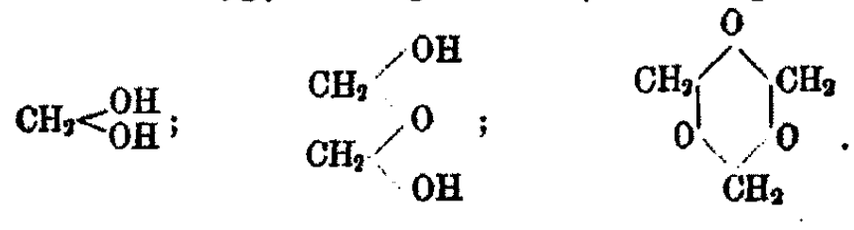
Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Pulver geruchlos, aber beim Erhitzen sowohl für sich, als mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure tritt der stechende Geruch nach Formaldehyd auf. Mit einer Lösung von salpetersaurem Silber tritt bei gewöhnlicher Temperatur bald Schwärzung ein, welche mit Ammoniak nicht verschwindet, also metallisches Silber ist. Es kann demnach wohl kein Zweifel obwalten, *dass dieses weisse Pulver eine Verbindung von Bleioxyd mit Formaldehyd enthält*, was entschieden für die Glycolformel dieses Aldehydes spricht[3]).

---

[1]) Diese Berichte XXI, 274.

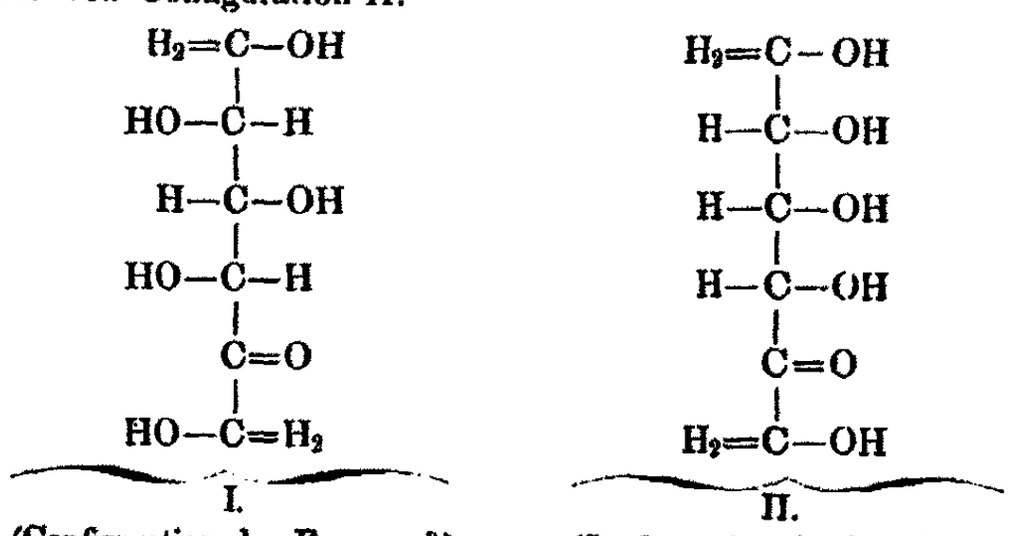
[2]) Nach Abzug des gebildten Formiats.

[3]) Trotzdem A. von Baeyer schon vor längerer Zeit diese Formel für richtig erklärte und es mit der Aldehydformel gar nicht vereinbar wäre, dass man die Lösung auf dem Wasserbade concentriren kann, wird neuerdings wieder von Tollens an der Aldehydformel festgehalten. — Beim Eindampfen geht offenbar zuerst Polyglycolbildung dann Anhydridbildung vor sich:



Ich habe sehr zahlreiche Versuche mit verschiedenen Basen, Verbindungen mehrerer Basen, alkalisch reagirenden Salzen unter mannigfach abgeänderten Bedingungen angestellt, stets die Producte auf Gährfähigkeit geprüft und die Osazone dargestellt, aber die natürlichen Zuckerarten noch nicht darunter angetroffen. Auch essigsaurer Kalk und Magnesia wurden mit Erfolg versucht (0,1 pCt. Aldehyd, 0,5 pCt. Acetate 12 Stunden auf 90° erwärmt) aber das Product ähnelte meiner Rohformose. Auch ein schwacher electrischer Strom durch die Condensationsmischung geleitet, änderte an dem Charakter der Zuckerarten nichts.

Nachdem ich beobachtet hatte, dass manchmal unbedeutend scheinende Abänderungen im Condensationsverfahren das Resultat, d. h. die Mengenverhältnisse der einzelnen Zuckerarten erheblich beeinflussen konnten, zog ich den Schluss, dass es möglich sein müsse, unter ganz bestimmten Bedingungen die stabilen Zuckerarten als Hauptproducte zu erhalten. In der That fand ich, dass bei möglichst erschwerter Condensation, durch Verringerung des Condensationsmittels auf das eben noch wirksame Minimum die Menge dieser Zuckerarten vermehrt wird. Die gegen höhere Temperatur labilste der bis jetzt bekannten Zuckerarten, die Formose, entsteht bei möglichster Beschleunigung und Erleichterung der Condensation, also wenn die sich aneinander heftenden Kohlenstoffatome in ihren Bewegungen möglichst ungehindert sind. Unter diesen Bedingungen, bei möglichster Freiheit der Drehung der Kohlenstoffatome, musste ein Zucker von der Configuration I entstehen[1]), im extremsten entgegengesetzten Fall ein solcher von Configuration II.



(Configuration der Formose?) (Configuration der Lävulose?)

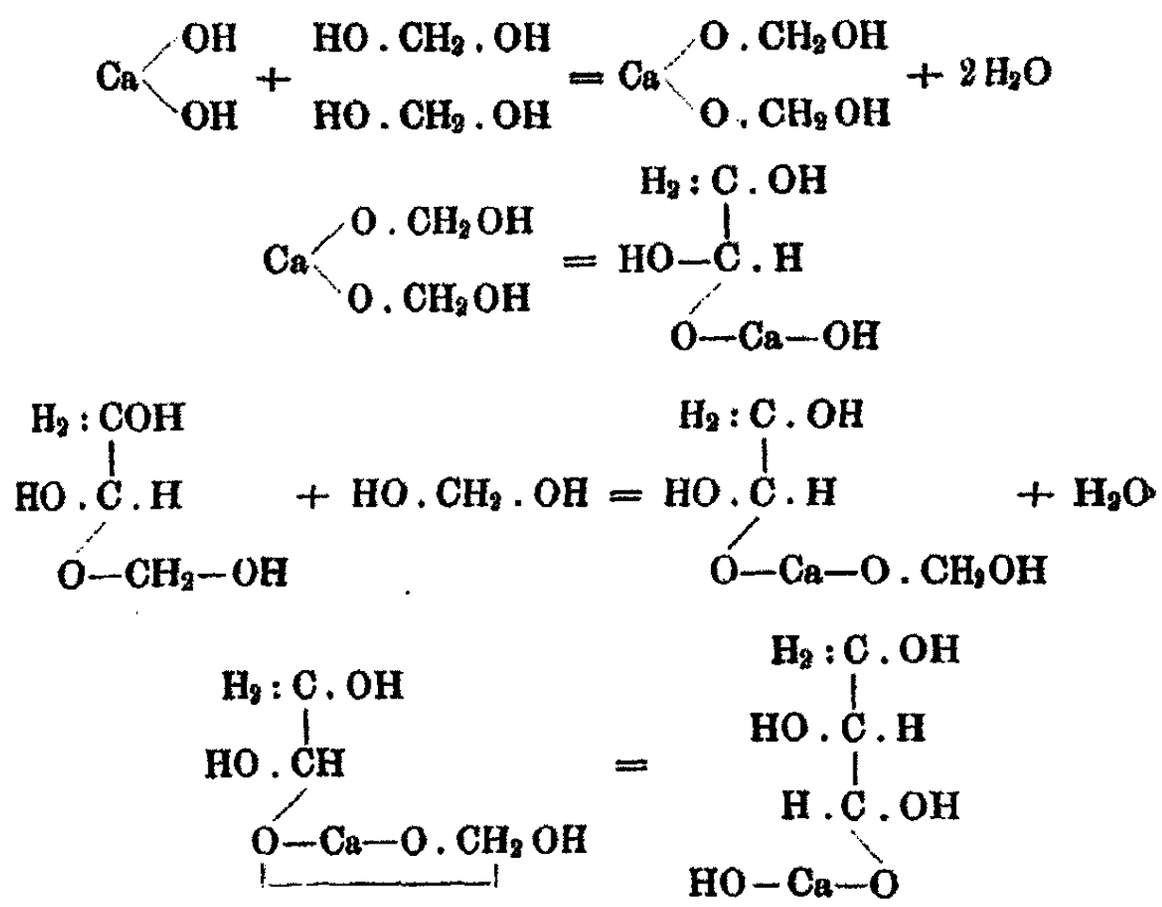
Allerdings sind die Begriffe stabil und labil bei den Zuckerarten relativ zu nehmen. Gegen höhere Temperatur sind Lävulose und

[1]) Man vergleiche die Auseinandersetzungen Victor Meyer's bei seinen bewunderungswürdigen Untersuchungen über die beiden isomeren Benzyldioxime.

Dextrose stabiler als Formose, gegen die Stöfse des lebenden Hefeprotoplasmas ist letztere stabiler als die ersteren, welche ja unter gewaltiger Atomverschiebung in Kohlensäure und Alkohol zerfallen.

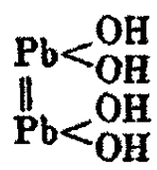
War obige Ansicht richtig, so musste es möglich sein, durch Basen mit verschiedener Zahl von Hydroxylgruppen eine Beschränkung der Drehung der Kohlenstoffatome während des Condensationsvorganges auszuüben, d. h. ein bestimmtes stereochemisches Isomere zu erzwingen.

Der Verlauf der Condensation durch Kalk dürfte sich durch folgende Gleichungen versinnlichen lassen:



u. s. f.

Es wird leicht sein, sich vorzustellen, dass bei einer Base von mehr als 2 Hydroxylen die Freiheit der Drehung beschränkt ist. Eine dreiwerthige Base, die condensirende Wirkung besässe, konnte ich nun nicht auffinden; wohl aber wäre es möglich, dass das Bleihydroxyd wegen der vierwerthigen Natur des Bleies auch in der Form:



existiren könnte.

Auf der Existenz dieses Hydroxyds mag die auffallende Energie von Bleihydroxyd und basischer Bleiverbindungen bei Condensation

des Formaldehyds beruhen. Hierbei entstehen stets mehrere Zuckerarten neben einander und darunter befindet sich in wechselnden Mengen ein gährungsfähiger.

Sehr lange beschäftigte ich mich mit Versuchen, solche Condensationsbedingungen zu finden, dass dieser als ausschliessliches oder wenigstens als Hauptproduct entstände. Die Lösung dieses Problems scheint mir jetzt allerdings weit schwieriger, als Anfangs und ich musste mich begnügen mit einem Verfahren, das im Durchschnitt 20 pCt. gährfähigen Zucker im Totalzucker lieferte. Durch fractionirte Fällungen der alkoholischen Lösung mit Aether und Ligroïn konnte ich wohl reichhaltigere Fractionen erzielen, aber eine absolute Trennung gelang selbst bei bedeutenden Verlusten nicht.

Nach mehreren Versuchen schlug ich folgendes Verfahren ein, da es den höchsten Procentgehalt an gährfähigem Zucker zu liefern schien: Zu 4 L Wasser wurden 40 g Formaldehyd in Lösung von bekanntem Gehalt gesetzt, 0.5 g Magnesia und eine geringe Menge Magnesiumsulfat (2—3 g). Diese Lösung wurde in einer fast ganz damit erfüllten Flasche mit 350—400 g granulirtem Blei in einem grossem Wasserbade auf ca. 60° so lange erwärmt, bis eine herausgenommene Probe (etwa 20 ccm) beim Kochen keinen stechenden Geruch vom Formaldehyd mehr wahrnehmen liess, was nach etwa 12 Stunden der Fall ist.

Die Flüssigkeit lässt sich bei etwa 50° bis zu fast ganz farblosen Syrup verdunsten. Diese wird zunächst mit 80procentigem Alkohol ausgekocht, die erkaltete Lösung mit etwas Aether versetzt, um den Rest von Magnesiumsulfat abzuscheiden und dann mit mehr Aether unter Zusatz von Ligroïn die Hauptmasse des Zuckers ausgefällt.

Diese wird mit heissem absolutem Alkohol behandelt, wobei in der Regel noch etwas ungelöst bleibt und wieder mit Aether ausgefällt. Wird dann dieser ausgefällte Syrup mit Wasser gelöst und durch Verdunsten des Alkohols entfernt, so hinterbleibt ein schwach gelblich gefärbter, intensiv und rein süss schmeckender Syrup, welcher Fehling's Lösung höchst energisch reducirt, von Brom schwerer angegriffen wird als Dextrose, mit Salzsäure erwärmt viel Huminsubstanz abscheidet, mit Alkalien bald gelbbraune Farbe annimmt und überhaupt die wichtigsten Charaktere von Zuckerarten zeigt.

Der auf das 6—8fache Volum verdünnte Syrup kommt mit etwas frischer Bierhefe versetzt bald in lebhafte Gährung. Wird nach 24 Stunden dauernder Gährung bei Zimmertemperatur vom Filtrat etwa $^1/_8$ abdestillirt, so kann man einen deutlich ausgesprochenen alkoholischen Geruch des Destillats bemerken. Mit etwas Aetzkali und Jod entsteht bald ein gelbes Krystallpulver vom specifischen Geruch des Jodoforms und aus den charakteristischen sechsseitigen

Tafeln bestehend. Wird das Destillat mit rothem chromsauren Kali und Schwefelsäure erwärmt, so tritt bald unter Reduction der Chromsäure der specifisch stechende Geruch des Aethylaldehyds in hohem Maasse auf. Es liegt daher die alkoholische Gährung vor.

Wie in diesem Fall so blieb auch stets bei den verschiedenen fractionirten Zuckerfällungen ein grosser Theil Zucker unvergohren [1]), selbst wenn ich die Bierhefe 8 Tage lang, oder bei 25° C. wirken liess.

Um die Frage zu entscheiden: ist dieser gährfähige Zucker ähnlicher der Laevulose oder der Dextrose, wandte ich die Sieber'sche Reaction [2]) an. Bei dreistündigem Erwärmen mit einem grossen Ueberschuss (etwa 70fachem Gewicht) von 7.5procentiger Salzsäure wird nämlich Lävulose vollständig zersetzt, Dextrose aber bleibt hierbei unverändert. Es ergab sich nun, dass nicht nur der gährfähige völlig, sondern auch die nicht gährfähigen bis auf eine Minimalmenge unter starker Huminbildung und Auftreten von Furfurolgeruch [3]) zersetzt wurden. Die gährfähige Zucker ist also ähnlicher der Laevulose und weit wahrscheinlicher ein Ketonalkohol als ein Aldehydalkohol; denn es dürften ceteris paribus erstere stets leichter zersetzlich sein als letztere, weil dort die negative Gruppe zwischen zwei positiven, hier aber am Ende der Kette liegt. Auch Sorbinose giebt leicht Huminsubstanz.

Wird der oben genannte Syrup in das Osazon übergeführt, so scheidet sich braunes Oel ab, welchem hellgelbe Krystallmassen beigemengt sind. Nach Behandlung mit kaltem 96procentigem Alkohol, wobei sich die grösste Menge löst, Umkrystallisiren des ungelösten, aus 80procentigem kochenden Alkohol unter Zusatz von Thierkohle und wiederholtem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol werden sternförmig vereinigte gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 205—206° erhalten, welche im Habitus und Löslichkeitsverhältnissen ganz an Phenylglucosazon erinnern. Die Löslichkeit in kaltem absolutem Alkohol ist fast gleich der des letzteren; ich fand dort 11 mg Osazon, hier 10.7 mg in 10 ccm absolutem Alkohol bei eintägigem Stehen gelöst; auch die Färbung beider Lösungen ist die gleiche. Die Zusammensetzung ist die der gewöhnlichen Osazone der Zuckerarten: $C_{18}H_{22}N_4O_5$

	Verlangt	Gefunden I.	Gefunden II.
C	60.33	59.89	60.01 pCt.
H	6.14	6.47	6.38 »

[1]) Dieser unvergohrene Zucker besteht allem Anschein nach hauptsächlich aus Formose.

[2]) Zeitschr. für analyt. Chem. 24, 137.

[3]) Das Furfurol wurde übrigens auch nach Ausschütteln mit Chloroform in üblicher Weise mit salzsaurem Anilin nachgewiesen.

Dass dieses Osazon[1]) dem gährfähigen Zucker entspricht, ergab sich aus folgendem Versuche:

20 ccm dicker Syrup wurden in zwei gleiche Theile getheilt, ein Theil mit dem 8fachen Volum Wasser verdünnt und mit Bierhefe einen Tag lang bei gewöhnlicher Temperatur gähren lassen. Von beiden Theilen wurden die Osazone hergestellt und diese in gleicher Weise mit Benzol, Aether und kaltem absoluten Alkohol behandelt. Bei dem nicht gegohrenen Theil wurden 26 pCt. in kaltem absoluten Alkohol schwerlösliches Osazon, bei dem gegohrenen aber nur noch 11.5 pCt. der Totalosazone erhalten.

Aus 4 g des hochschmelzenden Osazons habe ich auch nach der kürzlich mitgetheilten Methode E. Fischer's (diese Berichte XXII, 87) den Zucker regenerirt und in der That trat auf Zusatz von Hefe bald Gährung ein. Dieselbe verlief jedoch langsamer als ich erwartete und erst am dritten Tage war kein Zucker mehr in der Lösung nachzuweisen. Indessen diese langsame Gährung mag mit der grossen Verdünnung der angewandten Lösung zusammenhängen; denn die geringe Ausbeute wurde in ziemlich viel Wasser gelöst. Ob man nach dieser in manchen Fällen gewiss sehr werthvollen Methode jedoch immer die ursprünglichen Zuckerarten wiedererhält, ist fraglich; denn es scheint, als ob aus den von Aldehydalkoholen stammenden Osazonen die zugehörigen Ketonalkohole resultiren und Dextrose wird so nach E. Fischer in Lävulose verwandelt.

Ich nenne den synthetischen gährfähigen Zucker Methose (von Methylalkohol). Wenn mir geglückt sein wird, die Methose als Hauptproduct oder ausschliessliches Condensationsproduct aus Formaldehyd zu gewinnen, werde ich nicht versäumen, weitere Studien über seine Derivate zu machen, sowie Spaltungen in optisch active Zuckerarten zu versuchen.

Einstweilen behalte ich mir die Anwendung von Blei und Bleiverbindungen zur Condensation von Formaldehyd vor.

Nachschrift.

(Eingegangen am 1. März.)

Eine Woche nach Absendung dieser Mittheilungen erschien im neuesten Heft dieser Berichte ein Artikel E. Fischer's über Acrose aus Formaldehyd, der mich zu einigen Bemerkungen veranlasst.

[1]) Wendet man viel Blei oder einen Zusatz von Bleioxyd an, so wird die Menge des Osazons geringer und man kann dann noch ein zweites sehr ähnliches, das bei 108° sintert und gegen 113° schmilzt in sehr geringer Menge beobachten; dasselbe löst sich noch schwieriger in kochendem absoluten Alkohol.

Meinen synthetischen gärfähigen Zucker hatte ich schon im vorigen Sommer erhalten und die in Gärung befindlichen Proben verschiedenen hiesigen Chemikern gezeigt[1]). Die Behauptung der alkoholischen Gärung hätte ich aber in Anbetracht der Wichtigkeit einer solchen Synthese nicht publiciren mögen, ohne auch den Aethylalkohol nachgewiesen zu haben. Dieser Nachweis ist überhaupt für einen synthetischen Zucker in vorstehender Abhandlung zum erstenmale erbracht, da E. Fischer von seiner Acrose aus Glycerin zu wenig hierfür besass. (Diese Berichte XXII, S. 100.)

Ob das in meiner Rohformose in geringer Menge enthaltene Product wirklich Acrose ist, wäre noch schärfer zu beweisen, denn zu jedem Zuckerosazon gehören zwei Zuckerarten, ein Keton- und ein Aldehydalkohol von entsprechender stereochemischer Stellung der Hydroxylgruppen. Ich habe Gründe für die Vermuthung, dass jener Zucker der zur Acrose gehörige Ketonalkohol ist.

Dass E. Fischer jetzt auch die von mir seit 2 Jahren in chemischen und botanischen Zeitschriften vertretene Ansicht theilt, dass durch die glatte und leichte Umwandlung des Formaldehyds in Zuckerarten v. Baeyer's Assimilationstheorie eine sehr wichtige Stütze erhält, habe ich mit Freude begrüsst.

Pflanzenphysiologisches Institut zu München.

---

99. O. Loew: Nachträgliche Bemerkungen über Formose.

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

Der Zucker, welcher nach meinem Verfahren aus Formaldehyd in 3.5—4 procentiger Lösung durch Condensation mit Calciumhydroxyd erhalten wird, ist von mir auf Grund der Prüfung partieller Fällungen mit absolutem Alkohol und Aether für einheitlich gehalten und mit dem Namen Formose belegt worden. E. Fischer dagegen fand bei der Untersuchung des daraus gewonnenen Osazones, dass dieses kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge mehrerer Osazone sei. In der That lassen sich im Wesentlichen 3 Osazone unterscheiden, was mir früher deshalb entgangen war, weil ich das Rohosazon wiederholt aus Weingeist umkrystallisirte und die ersten noch missfarbigen Kry-

[1]) Drei Wochen vor Fischer's Publication habe ich in der hiesigen Botanischen und 5 Tage vorher in der Chemischen Gesellschaft Mittheilung über meinen gärfähigen Zucker gemacht.

stallisationen entfernte. Gerade diese enthielten aber die in geringerer Menge vorhandenen in Aether unlöslichen Osazone.

Jene drei Osazone sind:

I. Ein Osazon, welches sich durch seine grosse Löslichkeit in Aether von den bekannten Osazonen der anderen Zuckerarten sehr unterscheidet. Diesem bleibt der Name Formosazon und dem zugehörigen Zucker der Name Formose [1]). Die Menge dieses Osazones macht 75—82 pCt. des Gesammtosazones aus, woraus gefolgert werden darf, dass auch die entsprechende Formose mindestens $^3/_4$ meiner Rohformose beträgt. Diese Zahl dürfte aber in Wirklichkeit zu niedrig sein; denn bei der Darstellung des Osazones bildet sich viel braunes Nebenproduct, welches durch Behandlung mit Benzol entfernt werden muss, bevor man das Osazongemenge weiter untersuchen kann. Da gerade das Formosazon *am leichtesten zersetzlich* ist, so stammt wahrscheinlich der grössere Theil dieser Producte von diesem her; ferner löst auch das zum Reinigen dienende Benzol gerade von diesem Osazon mehr auf als von anderen.

II. Ein Osazon, das in Aether sehr schwer, in absolutem Alkohol aber äusserst leicht löslich ist; die Menge desselben beträgt 16—20 pCt. Dieses Product ist wahrscheinlich nicht einheitlich.

III. Ein Osazon, welches in Aether unlöslich, in kaltem absolutem Alkohol äusserst schwer löslich ist und 3—4 pCt. der Gesammtosazonmenge beträgt. E. Fischer fand den Schmelzpunkt desselben über 204° [2]).

Wenn man die Formaldehydlösung *verdünnter nimmt, als in* meiner ersten Vorschrift angegeben oder statt wenig dicken Kalkbreies, den ich stets anwandte, viel dünne Kalkmilch und so zur höheren Verdünnung beiträgt, so sinkt die Menge der Formose; bei Anwendung einer Lösung von 1 pCt. Formaldehyd fand ich die Menge ihres Osazones nur noch 48—53 pCt. der Gesammtosazone.

Die Eigenschaften der aus dem Formosazon zu gewinnenden reinen Formose dürften im Wesentlichen mit den an meiner Rohformose gefundenen *übereinstimmen*, da letztere, wie erwähnt, mindestens zu $^3/_4$ aus ersterer besteht. Diese wichtigeren Eigenschaften seien hier deshalb nochmals hervorgehoben:

Dieser syrupöse, in starkem Alkohol leicht lösliche Zucker ist nicht nur gegen Säuren und Alkalien, sondern auch gegen höhere Temperatur äusserst empfindlich und wird schon etwas unter 100° langsam unter Bräunung in einen bitter schmeckenden Körper verwandelt. Mit Salzsäure liefert er beim Erwärmen neben Furfurol viel

---

[1]) Zum Unterschied hiervon soll meinem früher Formose genannten Zucker der Name Rohformose verbleiben.

[2]) Diese Berichte XXI, 991.

Huminsubstanz (über 30 pCt.), aber keine Lävulinsäure. Der Alkoholgährung ist er nicht fähig, wohl aber der Milchsäuregährung. Von Brom wird es zwar rascher, wie Lävulose, aber weit langsamer, als Dextrose angegriffen und liefert dabei keine Säure mit 6 Kohlenstoffatomen, sondern neben Oxalsäure wahrscheinlich Trioxybuttersäure. Ebensowenig führt Oxydation mit Salpetersäure zu einer Säure mit 6 Kohlenstoffatomen, und die Formose dürfte daher ebenso wie Lävulose und Sorbinose ein Ketonalkohol und diesen beiden stereochemisch isomer sein. Die Reduction für Fehling's Lösung ist annähernd dieselbe wie bei Dextrose. Durch nascirenden Wasserstoff wird er (wie Sorbinose) in einen syrupösen, nicht reducirenden Körper verwandelt. Blausäure addirt sich leicht, das Product verkohlt leicht bei Behandlung mit concentrirten Mineralsäuren. Das Osazon ist sehr leicht in Aether löslich und fängt bei 130° zu sintern an.

Auf eine Bemerkung E. Fischer's muss ich noch kurz zurückkommen. Dieser Forscher fand nämlich in dem rohen Methylenitan von Butlerow eine gewisse Menge noch unveränderten Zuckers vor und schliesst, dass Butlerow die Ehre gebühre, den ersten Zucker synthetisch dargestellt zu haben [1]). E. Fischer hat dabei aber übersehen, dass ich schon im Sommer 1886 folgendes publicirte: »dass das Methylenitan ein Gemenge von Umwandlungsproducten der Formose ist, welchem noch variable, bis zu 20 pCt. steigende Menge unveränderter Formose beigemengt sein können« [2]). Diese Beimengung habe ich zuerst entdeckt, während Butlerow seinen Körper gar nicht näher untersuchte und überhaupt so wenig darüber mittheilte [3]), dass weder er noch irgend ein Anderer auf einen Gehalt an wirklichen Zucker schliessen konnte.

In meiner letzten Zurückweisung der Tollens'schen Angriffe behauptete ich allerdings, das Methylenitan gebe kein Osazon — aber auch hier hatte ich Recht; denn es lag doch in der Natur der Sache, dass ich mich hierbei nicht auf das Rohproduct von Butlerow, sondern auf das nach Tollens gereinigte und bei 100° getrocknete Product bezog. Durch dieses Trocknen wird nämlich auch der letzte Rest von Zucker zerstört, und das Product giebt kein Osazon mehr, eine Angabe, die auch Tollens selbst machte und welche ich ihm bestätigen kann.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 991.

[2]) Journ. für prakt. Chem. 33, 342.

[3]) Vergleiche die 5 Zeilen über Darstellung und Eigenschaften des Methylenitans in Beilstein's Handbuch, I. Auflage. Dass manchmal recht geringe Mengen Zucker vorhanden waren, geht wohl daraus hervor, dass nirgends eine Notiz über Huminbildung durch Salzsäure erwähnt wurde. Dass man aber Salzsäure versuchte, ist doch selbstverständlich.

Nur der kann als Entdecker einer Substanz gelten, der auch weiss, was er vor sich hat. Vom Methylenitan vermuthete man mit Recht, dass es den Zuckerarten nahe stehen müsse, allein ich habe zuerst den Zusammenhang klargelegt, indem ich die Lactonnatur des Hauptgemengtheiles nachgewiesen, und die Analogie der Methylenitanbildung mit den Veränderungen der Zuckerarten durch Kalkmilch hervorgehoben habe.

Als ich zum ersten Male im Herbste 1885 Formaldehyd mit Kalkwasser erwärmte und gewahrte das plötzliche Eintreten der Gelbfärbung, Abscheiden eines gelben Niederschlages und gleichzeitiges Auftreten von Caramelgeruch, schloss ich sofort, dass diese Phänomene nicht auf einen Condensationsvorgang deuten, sondern auf die Wiederzersetzung eines unmittelbar vorher gebildeten farblosen Körpers von Zuckernatur. Warum haben denn weder Butlerow noch Wurtz, noch Kopp und Michael, noch B. Tollens diesen Schluss gezogen und den zum bitter schmeckenden gelben Methylenitan zugehörigen farblosen süssen Zucker gesucht? Der Schluss lag so nahe, dass gewiss Niemand ein besonderes Verdienst beanspruchen kann, ihn zu ziehen. Ich arbeitete hierauf vier Wochen lang vergeblich an diesem Problem — einfach, weil ich die Formaldehydlösung in viel zu concentrirtem Zustande mit Kalkmilch schüttelte und das Filtrat in der Kälte stehen liess; hierbei wurde die Ameisensäurebildung, aber nicht die Zuckerbildung begünstigt.

Als ich dann schliesslich Erfolg hatte, konnte ich mich von der auffallend leichten Zersetzlichkeit des Zuckers überzeugen und ich erhielt beim Erhitzen auf 120° bis zu constantem Gewicht ein bitter schmeckendes Product, welches sehr gut auf die Formel $C_6H_{10}O_5$ stimmte [1]).

Nachdem ich die wichtigsten Charaktere der Zuckerarten an meinem Condensationsproducte aufgefunden hatte, bestritt man mir auf untergeordnete Merkmale hin die Zuckernatur desselben und jetzt, nachdem man die Richtigkeit meiner Folgerungen zugeben muss, wird mir bestritten, dass ich den Zucker entdeckt habe.

Butlerow lebte noch lange, nachdem meine erste Publication über Formose erschienen war; er hätte sicherlich selbst seine Rechte vertheidigt, wenn ich so dreist gewesen wäre, ihm Verdienste zu rauben. Sein bleibendes Verdienst ist, zuerst die Condensation des Formaldehyds beobachtet zu haben; ich habe diese wichtige Beobachtung auf der ersten Zeile meiner ersten Abhandlung über Form-

[1]) Journ. für prakt. Chem. 33, 331. Zuckerarten von der Formel $C_4H_8O_4$ oder $C_5H_{10}O_5$ hätten durch Wasserverlust Körper von abweichender Zusammensetzung liefern müssen. Es mussten daher ein oder mehrere Zucker von der gleichen Formel $C_6H_{12}O_6$ vorhanden sein.

aldehyd hervorgehoben. Seine Beobachtung lag meinen Arbeiten zu Grunde, auf dieser weiterbauend konnte ich zeigen, dass aus Formaldehyd mehrere Körper erhalten werden können, die zu den wahren Zuckerarten zu rechnen sind [1]); diese Thatsache kann Niemand mehr beseitigen.

---

100. O. Loew: Ueber die Rolle des Formaldehyds bei der Assimilation der Pflanzen.

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

Wie langsam oft neue Wahrheiten Anerkennung finden, dafür findet sich in einer neueren für weitere chemische Kreise bestimmten Schrift ein recht drastisches Beispiel. In derselben kommt folgender Satz vor: »Noch immer hat aber bei der Beantwortung der Frage, welche organische Verbindung zuerst aus der Kohlensäure hervorgeht, die Speculation freies Spiel; denn das erste sichtbare und greifbare Product ist nach den Forschungen von J. Sachs die Stärke, eine complicirte Verbindung von noch unbekannter chemischer Constitution.« — Dieser Satz wäre nicht einmal vor 20 Jahren berechtigt gewesen. Ist dem Verfasser unbekannt, das die Dextrose durch Polymerisation und Wasserabspaltung das Stärkemehl liefert und dass auch Dextrose der Vorläufer der Stärke [2]) in den Pflanzen ist? Und wann je hatte die Speculation »freies Spiel«? Sie hatte lediglich die Wahl zwischen den Ansichten von Liebig und Baeyer. Nach ersterer war das erste Product Oxalsäure, nach letzterer Formaldehyd [3]).

Die Liebig'sche Ansicht stützt sich auf das Vorkommen des oxalsauren Kalks in den Pflanzen, allein dieser findet sich im Pflanzen-

---

[1]) Journ. für prakt. Chem. 33, 321; 34, 51 und diese Berichte XX, 142 und 3039; XXI, 270.

[2]) Siehe die Versuche von Boehm, Schimper und Meyer.

[3]) Allerdings haben auch Pringsheim und Sachsse Ansichten über Stärkemehlbildung in den belichteten grünen Blättern aufgestellt, aber beide lassen speciell die Frage nach dem ersten aus Kohlensäure entstehenden Product unerörtert; denn Fett und Chlorophyllfarbstoff können doch unmöglich die ersten Producte der Assimilation sein, was jene Autoren auch gar nicht behaupten. — Unbestreitbar ist, dass Pflanzen auch Stärkemehl aus Fett bereiten können, und dass manche Pflanzen statt des Stärkemehls gleich Fett beim Assimilationsprocess produciren.

körper ganz allgemein verbreitet und es kommt vor, dass gerade solche Organe, welche mit der Assimilation gar nichts zu thun haben, wie Stamm und Wurzeln, mehr davon enthalten als die Blätter. Längst schon sind die Pflanzenphysiologen zum Schluss gekommen, dass die Oxalsäure ein Product der regressiven Stoffmetamorphose, ein Oxydationsproduct ist, und Pfeffer weist darauf hin, dass oxalsaurer Kalk nicht selten bei Entleerungen von Reservestoffen in Samenlappen auftritt und dass ein Unterschied in der Menge des oxalsauren Kalks im Licht und im Dunkeln eine Zeit lang gezogener Pflanzen nicht aufgefunden ist. — Gegen die Richtigkeit der Liebig'schen Ansicht spricht auch, dass diese einen sehr grossen Umweg bis zum Zucker in Anspruch nimmt, viel zu gross, um der auffallend raschen Stärkemehlbildung in den belichteten Blättern zu entsprechen. Ein kürzerer Weg als der durch die Baeyer'sche Ansicht angedeutete ist nicht denkbar, und seitdem nachgewiesen ist, dass der Formaldehyd mit grösster Leichtigkeit sich in Zuckerarten verwandeln kann, hat auch das Bestreben, Glycerinderivate als Mittelglieder aufzufassen, keinen Zweck mehr.

Die Theorie lässt voraussehen, dass der Formaldehyd die Muttersubstanz zu sämmtlichen Zuckerarten mit normaler Kette ist, und dass die Menge der daraus zu gewinnenden Zuckerarten grösser sein muss als die Zahl derjenigen, die man aus dem Glycerinaldehyd oder dem ebenfalls bereits bekannten Oxyaldehyd erhalten kann.

Für die Richtigkeit der Theorie von Baeyer's sprechen ferner einige wichtige Versuche von Th. Bokorny, welcher im vergangenen Jahre gefunden hat [1]), dass bei Einhaltung gewisser Vorsichtsmaassregeln es leicht gelingt, aus Methylalkohol Stärkebildung im Chlorophyllkörper von Algen zu erzielen. Hier wäre es doch geradezu widersinnig, bei der Stärkebildung Oxalsäure und Weinsäure als Vorläufer anzunehmen. Die Oxydation zu Formaldehyd und Condensation zu Dextrose liegt auch hier wieder am nächsten.

Bokorny wendete den Methylalkohol in 0.5procentiger Lösung an und liess Spiragyren, welche vorher durch längeren Aufenthalt im Dunkeln ihren Stärkevorrath aufgezehrt hatten, in dieser Lösung 5 Stunden im Lichte liegen [2]). Gleichzeitig wurden Controllversuche ohne Methylalkohol angestellt. Der Unterschied war höchst bemerkenswerth. Auch bei Anwendung von Glycol und Glycerin bildeten die Algen Stärkemehl [3]).

---

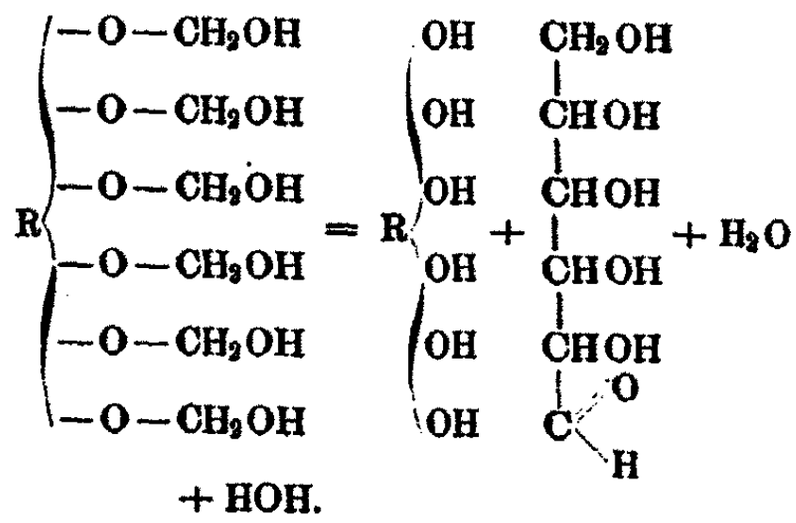
[1]) Studien und Experimente über den chemischen Vorgang der Assimilation. Habilitationsschrift, Erlangen 1888. Auch Ber. d. Botan. Gesellschaft 1888.

[2]) Im Winter directes Sonnenlicht, im Sommer zerstreutes Tageslicht.

[3]) Dass Glycerin hierzu tauglich ist, wurde schon früher von E. Laurent und A. Meyer an höheren Pflanzen nachgewiesen.

Es wird hier und da der Einwand gemacht, dass der Formaldehyd stark giftig sei und daher wohl nicht in den Pflanzen gebildet werden könne. Hiergegen kann aber angeführt werden, dass sehr viele Pflanzen Stoffe produciren, die in wenig grösserer Menge als starke Gifte für sie wirken (Alkaloïde, Gerbstoffe, ätherische Oele). Spaltpilze bilden bei ihrer Vegetation in Eiweisslösungen Indol und Phenol, zwei Stoffe, welche starke Gifte für sie sind und bei Abhaltung der Luft sich auch so anhäufen, dass ein Stillstand in der Spaltpilzvegetation eintritt, längst bevor alles Eiweiss zersetzt ist. Bei Zutritt von Luft bringen sie jene Gifte in dem Maasse wieder zur Oxydation, als sie gebildet werden, und sorgen so für ihre Weiterexistenz.

Was den Formaldehyd betrifft, so ist derselbe unter gewissen Bedingungen so leicht zu condensiren, dass bei Anwesenheit derselben er sich gar nicht anhäufen kann und durch Destillation wird man ihn wahrscheinlich nie aus den Blättern gewinnen können. Ich stelle mir vor, dass der Formaldehyd im Momente seiner Bildung mit den Hydroxylgruppen des activen Eiweisses des Protoplasmas des Chlorophyllkornes reagirt und durch irgend eine Vorrichtung verhindert wird, mit den Amidogruppen desselben zu reagiren. Sind 6 Moleküle Formaldehyd dann mit 6 einander nahestehenden Hydroxylgruppen in Reaction getreten, so erfolgt durch Stösse aus dem lebenden Protoplasma des Chlorophyllkornes die Condensation, wie folgendes Schema, worin R ein Molekül actives Eiweiss bedeutet, ausdrücken mag:



101. A. Alessi: Vorlesungsversuche.

(Eingegangen am 15. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Eine höchst einfache Methode, bei Vorlesungen die Zusammensetzung und die wichtigsten Reactionen der Chlorwasserstoffsäure und anderer gasförmigen Stoffe nachzuweisen, ist folgende:

In eine starkwandige Flasche von gewöhnlichem Glase (eine Spiritusflasche ist ganz gut geeignet) bringt man eine oder mehrere kleine, dünnwandig geblasene, mit Quecksilberoxyd gefüllte und an der Lampe zugeschmolzene Röhren hinein. Ganz kleine Reagircylinder können sehr gut benutzt werden.

Die Flasche wird dann mit einem starken Strom getrockneten Chlorwasserstoffgases gefüllt, mit dem Daumen die Mündung der Flasche fest verschlossen und kräftig geschüttelt. So wird das Röhrchen zerbrochen und das Oxyd kommt mit Chlorwasserstoffsäure in Berührung; da findet gleich heftige Reaction statt; das rothe Quecksilberoxyd verwandelt sich in weisses Chlorid und die Flasche ist an den Wänden beschlagen. Wenn man nun die Mündung der Flasche über Quecksilber oder über Wasser öffnet, so stürzt die Flüssigkeit rasch in die Flasche hinein wie ins Vacuum. Dadurch beweist man, dass in Chlorwasserstoffsäure Wasserstoff enthalten war, welcher nun in Wasser verwandelt ist.

In ähnlicher Weise kann man Natrium mit Chlorwasserstoffgas in Reaction bringen. Die geblasene dünnwandige Röhre ist nur mit Natriumamalgam zu füllen; nachdem sie zersprungen ist, öffnet man die Mündung der Flasche über Quecksilber (nicht über Wasser); die Flüssigkeit steigt nun blos bis an die Hälfte der Flasche. Das rückständige Gas ist, wie man beweist, Wasserstoff.

Sehr einfach und interessant ist auch folgender Versuch, mit welchem man direct beweisen kann, dass Chlor wirklich in Chlorwasserstoffsäure existirt. Man füllt mit Bleidioxyd eine kleine dünnwandige Röhre und bringt sie in eine gewöhnliche Flasche hinein, durch welche ein heftiger Strom von Chlorwasserstoffgas hindurchgeleitet wird. Man schliesst fest mit dem Daumen die Mündung der Flasche und schüttelt sie tüchtig so lange bis das Röhrchen zerschmettert ist. Das braune Bleidioxyd verwandelt sich fast gänzlich in weisses Bleichlorid, welches feucht erscheint, weil Wasser auch entsteht. Wenn man nun die Mündung der Flasche über Wasser öffnet, so steigt dieses bis an $^3/_4$ der Flasche. Was hinterbleibt ist Chlor, das man an Farbe, Geruch und anderen Eigenschaften des Gases erkennt.

Ein ganz ähnliches Verfahren wende ich an, um zu zeigen, dass Chlor und Brom, mit Ammoniak zusammengebracht, Stickstoff und die bezüglichen Wasserstoffsäuren erzeugen.

Eine dünnwandige kleine Röhre fülle ich mit ganz starker Ammoniaklösung und bringe sie in eine Flasche hinein, durch welche ein starker Chlorstrom fährt. Wenn die Röhre zersprungen ist und Ammoniak mit dem Halogen zusammen kommt, so tritt eine heftige Reaction ein und Wasser (oder besser angesäuertes Wasser), über welchem die Flasche geöffnet wird, steigt in die Flasche bis $^2/_3$ hinein.

Mit derselben einfachsten Vorrichtung zeige ich bei Vorlesungen die Reactionen von Ammoniak auf Chlorwasserstoffsäuregas, von Schwefelwasserstoffgas auf Metallsalze. — Das Chlorblei ist ganz geeignet, die Entstehung der Chlorwasserstoffsäure nachzuweisen, welche durch Wasser gänzlich absorbirt wird.

Reggio Emilia, im Januar 1889.

---

102. Th. Zincke und Fr. Küster: Ueber die Einwirkung von Chlor auf Brenzcatechin und *o*-Amidophenol. II.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 12. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

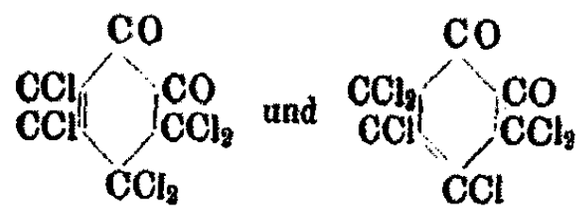
Constitution des Hexachlordiketo-R-Hexens; Ueberführung desselben in Propylidenessigsäure.

In unserer ersten Mittheilung[1]) über diesen Gegenstand haben wir gezeigt, dass die Einwirkung von Chlor auf Brenzcatechin und *o*-Amidophenol so verläuft, dass schliesslich aus beiden Verbindungen ein und dasselbe Product: ein Hexachlordiketo-R-hexen $C_6Cl_6O_2$ entsteht. Die Constitution dieses Diketons blieb einstweilen fraglich; sie folgt weder unmittelbar aus den Bildungsweisen desselben, noch lässt sie sich aus den beschriebenen Umsetzungen mit Sicherheit ableiten; letztere lassen nur erkennen, dass keine Spaltung des Benzolringes eingetreten ist und dass den CO-Gruppen mindestens eine CCl_2-Gruppe benachbart steht; die Ueberführung in Tetrachlorbrenzcatechin und die Umwandlung in eine Pentachlorbutencarbonsäure können in dieser Beziehung als beweisend angesehen werden.

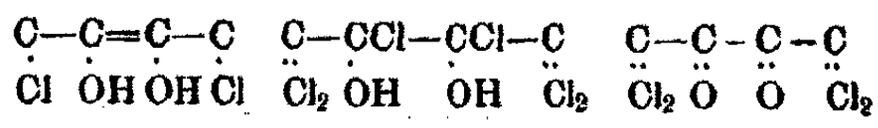
---

[1]) Diese Berichte XXI, 2719.

Zwei Formeln schienen uns deshalb vorzugsweise in Betracht zu kommen:



von denen wir der letzteren den Vorzug gegeben haben, ausgehend von der Annahme, dass die Bildung der beiden Ketogruppen aus den Hydroxylen des zunächst entstehenden Tetrachlorbrenzcatechins[1]) durch Addition von $2\,Cl_2$ und Abspaltung von $2\,HCl$ zu Stande gekommen sei:



Eine Oxydation dieses Derivates zu Tetrachlor-*o*-chinon im Verlauf der Reaction erschien uns weniger wahrscheinlich, obgleich das letztere von dem Einen von uns auf diese Weise unter allerdings etwas abweichenden Bedingungen — es wurde in der Wärme operirt — dargestellt worden ist.

Tritt aber thatsächlich das *o*-Benzochinonderivat als Zwischenproduct auf, so gewinnt die Frage nach der Constitution des Hexachlordiketo-R-hexens eine andere Gestalt; die von uns benutzte Formel ist dann kaum zulässig; man wird vielmehr die erstere in Betracht ziehen müssen.

Eine genaue Prüfung dieser Verhältnisse war daher geboten; es musste aus dem Tetrachlor-*o*-benzochinon ein Hexachlordiketohexen dargestellt und genau mit dem auf anderem Wege erhaltenen verglichen werden.

Die damals in dieser Richtung ausgeführten Versuche ergaben, wie schon hervorgehoben wurde, kein entscheidendes Resultat; wir erhielten eine im Aussehen und Verhalten gleiche, aber im Schmelzpunkt etwas abweichende Verbindung und hielten, da grosse Verschiedenheiten zwischen zwei Körpern, wie sie durch obige Formeln ausgedrückt werden, kaum zu erwarten sind, Isomerie nicht für ausgeschlossen.

Nur ein ganz genauer Vergleich namentlich in krystallographischer Hinsicht konnte hier entscheiden; dieser ist jetzt mit Anwendung von genügendem Material ausgeführt worden und hat sich dabei ergeben, dass der durch Addition von 2 Atomen Chlor aus dem Tetrachlor-

[1]) Der Verlauf der Reaction bei Anwendung von *o*-Amidophenol lassen wir unerörtert, da das Endproduct, um dessen Constitution es sich handelt, das gleiche ist.

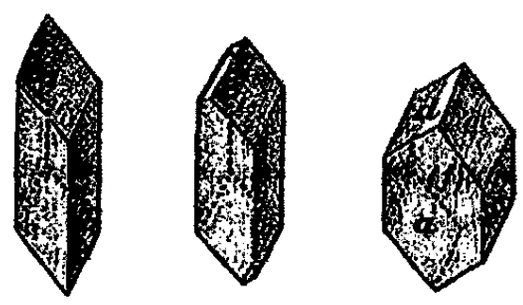
o-benzochinon entstehende Körper identisch ist mit dem Hexachlordiketohexen aus Brenzcatechin und *o*-Amidophenol.

Die Verschiedenheiten im Schmelzpunkt, welche wir früher beobachtet haben, beruhen auf verschiedenem Wassergehalt; die Verbindung $C_6Cl_6O_2, 2H_2O$ verliert beim Umkrystallisiren leicht etwas Wasser, wodurch der Schmelzpunkt erhöht wird; constant wird derselbe erst dann wieder, wenn die Verbindung $C_6Cl_6O_2, H_2O$ entstanden ist, welche beim Umkrystallisiren kein Wasser abgiebt.

In der folgenden Tabelle sind die Schmelzpunkte der auf verschiedenen Wegen dargestellten Hexachlordiketo-R-hexene und ihrer Umwandlungsproducte zusammengestellt:

	Aus *o*-Amidophenol	Aus Brenzcatechin	Aus Tetrachlor-*o*-Benzochinon
Hexachlordiketo-R-hexen, $C_6Cl_6O_2$			
Mit 2 Molekülen Wasser; aus Aether-Benzin in der Kälte umkrystallisirt	Bei 88° Bildung von Tröpfchen; bei 93° unscharf. Schmelzen	ebenso	ebenso
Mit 1 Molekül Wasser; aus vorigem durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Benzin erhalten	Ohne Bildung von Tröpfchen nicht ganz scharf bei 98 bis 99°	ebenso	ebenso
Hexachlorpentenoxycarbonsäure, $C_5Cl_6OHCOOH$	Schmp. 111°	ebenso	ebenso
Pentachlorbutencarbonsäure, C_4Cl_5COOH	Schmp. 127°	Schmp. 126 bis 127°	Schmp. 127°

Die Krystallform [1]) der auf verschiedenem Wege dargestellten und aus Aether-Benzin umkrystallisirten Hexachlordiketone mit 2 Molekülen Wasser zeigten keine Verschiedenheiten, bei allen dreien wurden Formen beobachtet wie sie die folgenden Figuren darstellen:



I. II. III.

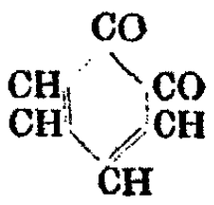
[1]) Die Messungen sind von Fr. Küster im hiesigen mineralogischen Institut ausgeführt worden.

Die Form I, ein einfaches schiefwinkliges Prisma ist am leichtesten zu erhalten, II und noch mehr III bilden sich nur bei recht gleichmässiger Temperatur und langsamen Verdunsten; zum Messen wurden die letzteren benutzt, wobei *d*, *b* und (*e*) recht gute Bilder gaben, weniger gute dagegen *c* und namentlich *a* und (*f*), welche immer muschelig erhalten wurden.

Die Winkel wurden von *d* aus gemessen und ergab sich Folgendes:

	aus *o*-Amidophenol	aus Tetrachlor-*o*-chinon
$d:e$	= 79° 16½′	79° 18′
$d:b$	= 100° 31½′	100° 32′
$[d:c]$	= 44° 7½′	44° 17′
$[d:f]$	= 122° 7′	122° 13′
$[d:a]$	= ca. 53¾°	ca. 53°

Die Discussion über die Constitution des Hexachlordiketo-R-hexens wird durch diese Beobachtungen wesentlich vereinfacht: Sind die *o*-Chinone wirklich Diketone, enthalten sie die Gruppe $\overset{O}{\overset{\cdot\cdot}{C}}-\overset{O}{\overset{\cdot\cdot}{C}}$ und nicht $\overset{O-O}{\overset{\cdot}{C}\;\overset{\cdot}{C}}$ oder reagiren sie doch vorzugsweise als Diketone, so kann bei Zugrundelegung der Kekulé'schen Benzolhypothese nur die erste der oben gegebenen Formeln in Frage kommen, da das *o*-Benzochinon nur durch

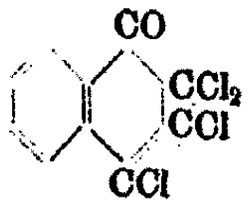


ausgedrückt werden kann.

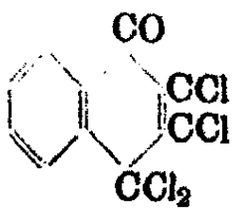
Die Auffassung der Chinone als Diketone wird wohl von den meisten Fachgenossen getheilt, sie muss in der That gegenüber der ältern ganz entschieden in den Vordergrund treten. Die hier berührten Versuche, sowie die Versuche von Zincke in der Naphtochinonreihe, von Zincke und Kegel bei den Ketoderivaten des Naphtalins sprechen durchaus zu ihren Gunsten.

Als Diketone sind die Chinone natürlich keine Benzolderivate mehr und die Leichtigkeit mit welcher ihre Substitutionsproducte z. B. das Dichlor-*α*-naphtochinon, das Monochlor-*β*-naphtochinon, das Tetrachlor-*o*-benzochinon u. a. m. Chlor zu addiren vermögen, findet damit eine ausreichende Erklärung.

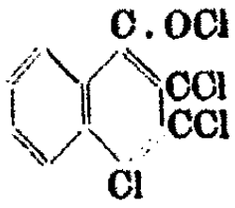
Auch die Existenz und das Verhalten verschiedener Ketochloride z. B. des Tetrachlorketonaphtalins



oder



lassen sich nur verstehen, wenn die Chinone Diketone sind; jenes Ketochlorid ist ein wirkliches Chinonderivat und müsste im Sinne der älteren Anschauung durch die Formel

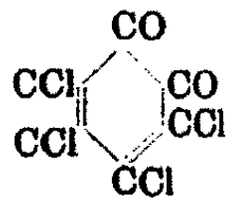


ausgedrückt werden, welche aber mit den Umsetzungen desselben nicht in Einklang zu bringen ist.

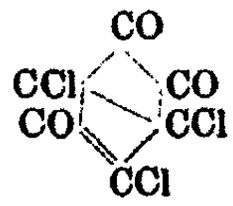
Nicht ganz so einfach stellt sich die Sache, wenn man bezüglich der Auffassung des Benzols einen allgemeineren Standpunkt einnimmt, etwa denjenigen, welchen der Eine von uns vor einiger Zeit[1]) kurz angedeutet hat, also im Benzol selbst sich die inneren Bindungen in einem labilen Zustand befindlich und ihrer Lage nach unbekannt denkt, während in den Benzolderivaten diese Bindungen bestimmte Stellungen einnehmen, welche aber in den verschiedenen Derivaten verschieden sein können oder wenn man noch weiter geht und das Vorhandensein innerer Bindungen im Benzol und den Benzolderivaten überhaupt verneint und das Eintreten derselben erst dann zugiebt, wenn das Derivat aufhört, ein Benzolderivat zu sein, welche Ansicht v. Baeyer kürzlich ausführlich besprochen und vertreten hat[2]).

Es sind dann für das Tetrachlor-o-Benzochinon die folgenden Formeln[3]) möglich:

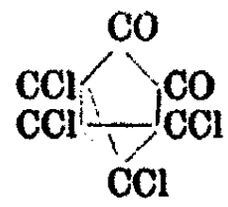
I.



II.



III.

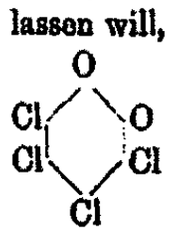


---

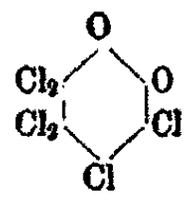
[1]) Diese Berichte XXI, 1032.

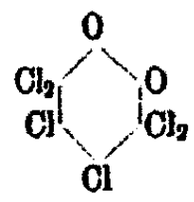
[2]) Ann. Chem. Pharm. 245, 103.

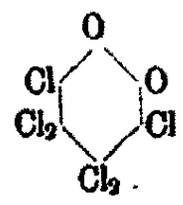
[3]) Man kann diese Formeln, wenn man nur einfache Bindungen gelten lassen will, wie dieses neuerdings von einigen Seiten geschieht, in dem Ausdruck

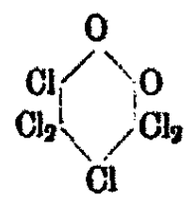


zusammenfassen, von welchem sich dann die Formeln:



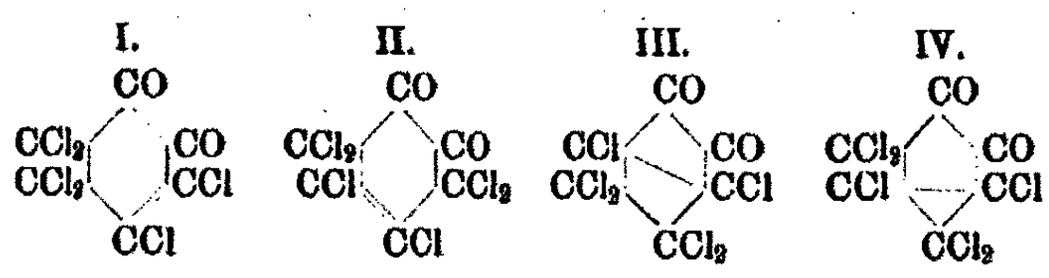






herleiten würden, auf deren weitere Discussion wir aber Verzicht leisten.

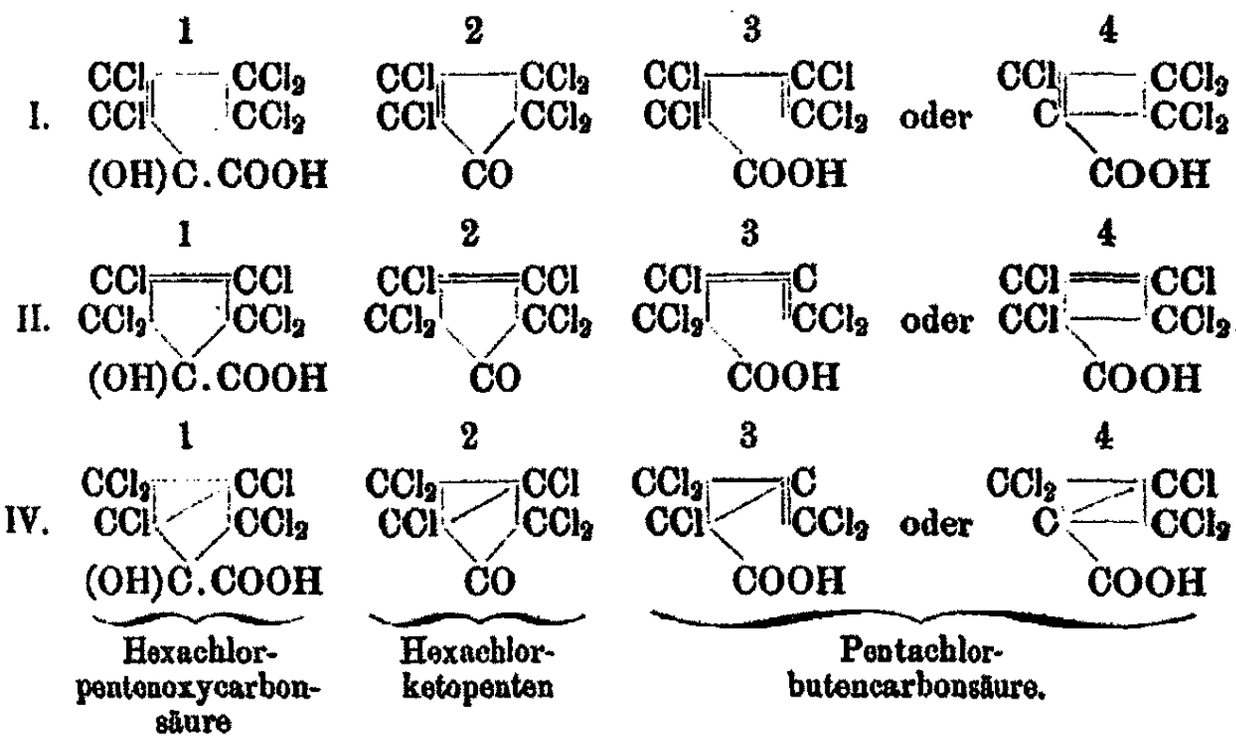
aus welcher sich vier verschiedene Hexachlordiketo-R-hexene ableiten lassen:



Das durch Formel III ausgedrückte Derivat kann aber bei den weiteren Erörterungen ausser Betracht bleiben, da die beobachteten Umwandlungen ganz entschieden dafür sprechen, dass den CO-Gruppen eine CCl_2-Gruppe benachbart ist.

Aus dem Hexachlordiketohexen sind nämlich, wie wir schon mitgetheilt haben, durch drei auf einander folgende und glatt verlaufende Reactionen (man erhält vom Endproduct ohne Schwierigkeit 70—80 pCt. der theoretischen Ausbeute) drei Verbindungen dargestellt worden: eine Hexachlorpentenoxycarbonsäure, $C_5Cl_6(OH)COOH$, ein Hexachlorketopenten, C_5Cl_6O, und eine Pentachlorbutencarbonsäure, C_4Cl_5COOH; die Bildung dieser letzteren Säure ist nur verständlich, wenn CO und CCl_2 benachbart sind.

Interpretirt man nun diese Umwandlungen auf Grund der Formeln I, II und IV (Formel III bleibt aus den angeführten Gründen ausser Acht) und unter der Annahme, dass die beiden Pentenverbindungen die Kohlenstoffatome in ringförmiger Bindung enthalten, so erscheinen folgende Formeln für die in Rede stehenden drei Verbindungen als möglich:



Dass die aus dem Hexachlordiketo-R-hexen entstehende Säure einen fünfgliedrigen Ring enthält, kann aus ihrem Verhalten ge-

folgert werden; durch die Löslichkeit ihrer Aether in Alkali, durch Ueberführung dieser letzteren in eine in Alkali unlösliche Acetylverbindung[1]), sowie endlich durch die Oxydation zu einem ketonartigen Körper giebt sie sich als eine α-Oxycarbonsäure zu erkennen und eine solche Säure mit offener Kette lässt sich in einfacher Weise aus dem Hexachlordiketon nicht herleiten.

Aus obiger Zusammenstellung ergiebt sich, dass wenn es gelingt, die Constitution des Endproductes zu ermitteln, man einen Rückschluss auf die Constitution der vorhergehenden Verbindungen bis hinauf zu dem Hexachlordiketohexen machen kann.

In erster Linie suchten wir nun bei dem Endproduct, der Pentachlorbutencarbonsäure zu ermitteln, ob noch doppelte Bindungen in ihr nachzuweisen seien, ob sich zwei oder gar vier Atome Chlor addiren liessen, erhielten hierbei aber nur negative Resultate, welche indessen nicht beweisend sind, da die in grosser Zahl bereits vorhandenen Chloratome die Addition verhindern können, so ist ja auch beim Hexachlordiketohexen, in welchem noch eine doppelte Bindung enthalten ist, die Addition von Chlor bis jetzt nicht gelungen.

Die weiteren Versuche bezogen sich dann auf den Ersatz der Chloratome durch Wasserstoffatome, wobei, wenn irgend möglich, eine Addition von Wasserstoff umgangen werden sollte; es stellte sich aber bald heraus, dass diese Addition schon eintritt, wenn noch Chlor vorhanden ist und so blieb nichts Anderes übrig, als den Wasserstoff im grösserem Ueberschuss anzuwenden. Erhielten wir hierbei eine gesättigte Fettsäure — eine Valeriansäure — so war wenigstens bewiesen, dass die Formeln, welche einen viergliedrigen Ring enthalten, nicht in Betracht kommen können.

Glücklicherweise geht die Reduction nicht so weit, wir erhielten in leidlich guter Ausbeute eine ungesättigte Säure, C_4H_7COOH, deren Constitution nun zu ermitteln war.

Trägt man sämmtlichen für die Pentachlorbutencarbonsäure entwickelten Formeln Rechnung, so muss die durch Reduction erhaltene Säure identisch sein mit einer der folgenden fünf Säuren:

1. $CH_2—CH_2—CH_2—CH—COOH$, Tetramethylencarbonsäure.
2. $CH_3—CH(CH_2)—CH—COOH$, Methyltrimethylencarbonsäure.
3. $CH_2=CH—CH_2—CH_2—COOH$, Allylessigsäure.
4. $CH_3—CH=CH—CH_2—COOH$, Aethylidenpropionsäure.
5. $CH_3—CH_2—CH=CH—COOH$, Propylidenessigsäure.

[1]) Eine Analyse dieser Acetylverbindung ist noch nicht mitgetheilt worden; wir fanden 52.44 pCt. Chlor (0.1290 g lieferten 0.2735 g Chlorsilber), während sich 52.47 pCt. berechnen.

Die Tetramethylencarbonsäure kann aus den Säuren I 4, II 4 und IV 4 entstehen, die Trimethylencarbonsäure nur aus IV 3 und IV 4, die Allylessigsäure aus I 3, II 3 und IV 3, die Aethylidenpropionsäure nur aus II 3 und die Propylidenessigsäure endlich nur aus I 3.

Die durch Reduction erhaltene Säure addirte nun mit Leichtigkeit Brom unter Bildung eines flüssigen Bromids, enthält also augenscheinlich eine doppelte Kohlenstoffbindung und können somit die unter 1 und 2 aufgeführten Säuren bei der Vergleichung ausser Acht gelassen werden.

Von den drei dann noch bleibenden sind Allylessigsäure und Propylidenessigsäure bereits dargestellt worden und mit diesen beiden Säuren mussten wir daher unsere Säure sorgfältig vergleichen; stellte sie sich als verschieden von beiden heraus, so durften wir sie als Aethylidenpropionsäure ansehen.

Zum Vergleich wurden die beiden obigen Säuren nach den bekannten Methoden dargestellt; bezüglich der Allylessigsäure ergab sich sofort, dass sie verschieden war von der von uns durch Reduction erhaltenen Säure, die Siedepunktsdifferenz betrug etwa 10°, ausserdem liefert sie ein festes Bromid, während das von uns erhaltene nicht krystallisiren wollte. Mit der Propylidenessigsäure stimmte dagegen unsere Säure im Verhalten und in den Salzen so vollständig überein, dass wir an der Identität der beiden Säuren nicht zweifeln können und damit die Frage nach der Constitution der Pentachlorbutencarbonsäure als erledigt ansehen dürfen; dieselbe muss der Formel $CCl_2{=}CCl{-}CCl{=}CCl{-}COOH$ entsprechen, sie ist eine Pentolsäure mit zwei doppelten Bindungen und kann als $\alpha:\beta,\gamma:\delta$ Pentachlorpentolsäure bezeichnet werden.

Für das Hexachlorketopenten ergiebt sich dann weiter die Formel: $\begin{matrix} CCl_2-CCl_2 \\ | \\ CCl-CCl \end{matrix}\!\!>CO$, für die Oxycarbonsäure: $\begin{matrix} CCl_2-CCl_2 \\ | \\ CCl-CCl \end{matrix}\!\!>C(OH)COOH$ und für das Hexachlordiketohexen: $\begin{matrix} CCl_2-CCl_2-CO \\ | \qquad\qquad | \\ CCl-CCl-CO \end{matrix}$, also diejenige Formel, welche wir schon eingangs aufgestellt haben, indem wir die Kekulé'sche Benzolhypothese zu Grunde legten und das *o*-Benzochinon als ein Diketon $\begin{matrix} CH=CH-CO \\ | \qquad\qquad | \\ CH=CH-CO \end{matrix}$ *betrachteten.*

Man kann daher die Ueberführung des Brenzcatechins und *o*-Amidophenols durch das Tetrachlor-*o*-benzochinon hin-

durch in Propylidenessigsäure als einen experimentellen Beweis für die Constitutionsformel des *o*-Benzochinons und weiter des Brenzcatechins und *o*-Amidophenols ansehen. Auch als eine Stütze für die Kekulé'sche Benzolformel lässt sie sich recht gut verwerthen, da wohl zugegeben werden muss, dass Bindungen wie die folgenden:


in den beiden genannten Benzolderivaten nicht vorkommen können; auch die von Claus befürwortete Formel  erscheint, wenigstens in der ursprünglichen Auffassung, als ausgeschlossen, da das von einem solchen Benzol sich ableitende *o*-Chinon doch wohl durch

ausgedrückt werden müsste; in der Form jedoch, welche Claus kürzlich seiner Benzolformel gegeben hat, erscheint sie zulässig, nur will es uns bedünken, als ob dieselbe dann keine nennenswerthen Verschiedenheiten von der Kekulé'schen Formel aufweise.

Reduction der Pentachlorbutencarbonsäure.

Die Ueberführung der Pentachlorbutencarbonsäure in Propylidenessigsäure gelingt am besten mit Natriumamalgam und braucht man, da die Säure gegen verdünntes Alkali sehr beständig ist [1]), keine besondere Vorsicht anzuwenden und das Alkali nicht mit Säure abzustumpfen.

Man übergiesst die gechlorte Säure mit der 10—15fachen Menge Wasser, fügt eine zur Lösung ausreichende Menge von Alkali hinzu und versetzt nach und nach mit etwa der 40—50fachen Menge 4procent. Natriumamalgam, wobei schliesslich, um die Reaction zu Ende zu führen, längere Zeit erwärmt werden muss. Die filtrirte, stark alkalische Flüssigkeit wird, um indifferente Producte zu entfernen, mit Aether ausgezogen, dann angesäuert und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt; nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wird letzterer abdestillirt und die Säure durch mehrmaliges Fractioniren gereinigt. Die Ausbeute ist leidlich gut, man erhält gegen 50 pCt. der berechneten Menge (innerhalb 5° übergehend).

---

[1]) Beim Kochen mit concentrirtem Barytwasser, verdünntem Alkali oder kohlensaurem Natron wird der Säure kein Chlor entzogen; beim Kochen mit 33 pCt. Kalilauge tritt Zersetzung ein, das entstehende sauer reagirende Product war flüssig und gab keine gut charakterisirten Verbindungen.

Anfangs hofften wir die Reduction so leiten zu können, dass nur ein Austausch von Chlor, nicht aber eine Addition von Wasserstoff stattfände; es wurde daher mit weniger Natriumamalgam, etwas mehr als der berechneten Menge gearbeitet, die erhaltene flüssige, unzersetzt flüchtige Säure war aber noch chlorhaltig und enthielt bereits eine grössere Menge von Wasserstoff, als bei einfachem Austausch von Chlor gegen Wasserstoff möglich war. (Gefunden 58.38 pCt. Kohlenstoff, 8.07 pCt. Wasserstoff und 2.10 pCt. Chlor, während sich für $C_5H_6O_2$ berechnen: 61.22 pCt. Kohlenstoff und 6.12 pCt. Wasserstoff).

Danach findet schon Aufnahme von Wasserstoff, also Lösung einer Kohlenstoffbindung statt, während noch Chlor vorhanden ist; eine weitere Addition von Wasserstoff scheint sich mit Natriumamalgam hier ebenso wenig erreichen zu lassen, wie bei der Allylessigsäure, man darf daher mit einem grösseren Ueberschuss desselben arbeiten.

Die auf angegebene Weise erhaltene Säure bildete ein farbloses, den eigenartigen stechenden Geruch der flüchtigen Fettsäuren zeigendes Oel, in niederer Temperatur (— 15°) erstarrte es nicht; das specifische Gewicht (d^{16}_{4}) betrug 0.9825, der Siedepunkt lag zwischen 192° und 195° (kurzes Thermometer ganz im Dampf), die Hauptmenge destillirte bei 194° unter 757 mm Druck.

Die Analyse ergab:

0.2850 g lieferten 0.6272 g Kohlensäure und 0.2135 g Wasser.

	Ber. für $C_5H_8O_2$	Gefunden
C	60.00	60.02 pCt.
H	8.00	8.34 »

In Chloroformlösung mit Brom zusammengebracht, findet Addition von Brom statt, es tritt sofort Entfärbung ein, welche erst langsamer verläuft, wenn nahezu 1 Molekül Brom zugefügt worden ist. Das entstandene Bromid war nicht zum Krystallisiren zu bringen und gab auch sonst keine charakteristischen Umwandlungsproducte.

Die Säure stimmt demnach in ihren Eigenschaften ganz gut mit der Säure überein, welche Komnenos durch Condensation von Propionsäure mit Malonsäure dargestellt und als Propylidenessigsäure beschrieben hat. Die vorliegenden Beobachtungen genügen aber nicht, um den Beweis der Identität beider Säuren zu erbringen, um so weniger, als Komnenos die Säure nicht völlig rein in Händen gehabt hat; ein directer Vergleich war hier durchaus nöthig.

Propylidenessigsäure aus Propionaldehyd und Malonsäure.

Bei der Darstellung sind wir genau den Angaben von Komnenos[1]) gefolgt, bemerkten aber bald, dass durch fractionirte

[1]) Ann. Chem. Pharm. 218, 166.

Destillation eine völlige Reinigung der Säure nicht zu erreichen war, es blieb immer in geringer Menge ein farbloses, eigenthümlich riechendes, indifferentes Oel beigemengt, und konnte dasselbe nur durch Lösen der Säure in kohlensaurem Natron und Ausschütteln mit Aether entfernt werden. Die wieder frei gemachte und mit Aether aufgenommene Säure wurde dann noch einige Mal der fractionirten Destillation unterworfen.

So gereinigt zeigte die Propylidenessigsäure folgende Eigenschaften: sie kochte in denselben Gefässen und unter denselben Bedingungen, welche bei dem Reductionsproduct eingehalten wurden zwischen 193° und 197°, die Hauptmenge zwischen 195° und 196°, das spec. Gewicht (d^{16}_{4}) war = 0.9878; in Geruch und Aussehen stimmte sie ganz mit der oben beschriebenen Säure überein.

Es findet somit in Bezug auf spec. Gewicht und Siedepunkt eine kleine Verschiedenheit zwischen den beiden Säuren statt, welche aber so gering ist, dass wir nicht weiter an der Identität beider zweifelten. Um aber jedem Einwand zu begegnen, haben wir unter ganz gleichen Bedingungen noch eine Anzahl von Salzen dargestellt, deren Eigenschaften und Analysen hier folgen:

	Aus der durch Reduction dargestellten Säure	Aus Propylidenessigsäure
Baryumsalz, $(C_4H_7COO)_2Ba$	Fettglänzende Blättchen, von Wasser nur schwer benetzbar. In Alkohol und Aether löslich. Schmp. 265°. 0.2055 g lieferten 0.1430 g Baryumsulfat. Berechnet Gefunden Ba 40.90 40.89 pCt.	Kleine, glänzende Blättchen, sich gegen Wasser, Alkohol und Aether ebenso verhaltend. Schmelzpunkt gegen 270°. 0.2340 g lieferten 0.1614 g Baryumsulfat. Berechnet Gefunden Ba 40.90 41.09 pCt.
Calciumsalz, $(C_4H_7COO)_2Ca$	Krystallisirt mit 1 Molekül Wasser, in Alkohol, Aether, Wasser leicht löslich; Warzen oder Krusten. 0.4538 g verloren bei 150° 0.0314 g und gaben 0.2414 g Calciumsulfat. 0.2264 g verloren bei 110° 0.01413 g und gaben 0.1201 g Calciumsulfat. Berechnet Gefunden H_2O 7.03 6.92 6.38 pCt. Ca 15.62 15.63 15.60 »	Trocknet zu einer warzigen Masse ein, welche 1 Molekül Wasser enthält, in Wasser, Alkohol, Aether leicht löslich. 0.1993 g verloren bei 160° 0.014 g und gaben 0.1071 g Calciumsulfat. 0.2338 g gaben 0.1223 g Calciumsulfat. Berechnet Gefunden H_2O 7.03 7.02 pCt. Ca 15.62 15.60 15.63 »

	Aus der durch Reduction dargestellten Säure	Aus Propylidenessigsäure
Kupfersalz	Die schwach saure concentrirte Lösung des Ammoniumsalzes giebt mit Kupferacetat einen grünen, krystallinischen Niederschlag. Schmp. 91°, bei 175° Abscheidung von Cu_2O.	Das Verhalten ist durchaus das gleiche. Der Schmelzpunkt liegt bei 91°, die Abscheidung von Cu_2O tritt zwischen 170 und 180° ein.
Silbersalz, C_4H_7COOAg	Weisser, flockiger Niederschlag, in viel heissem Wasser löslich, krystallisirt in flechten- und moosartigen Gebilden. 0.1937 g gaben 0.1012 g Silber. Berechnet Gefunden Ag 52.17 52.24 pCt.	Der Niederschlag zeigt ähnliche Lösungsverhältnisse und giebt ganz gleiche Krystallisationen.
Mercurisalz	Bildet sich in Form von kleinen, feinen, charakteristischen Nadeln, wenn das Calciumsalz mit Quecksilberchlorid versetzt wird. In verdünnter Salpetersäure fast unlöslich.	Das Calciumsalz giebt mit Quecksilberchlorid ebenfalls kleine feine Nadeln.
Mercurosalz	Weisser, sandiger Niederschlag, welcher sich rasch grau färbt.	Ebenso.

Hiernach kann man wohl jeden Zweifel an der Identität beider Säuren aufgeben, die durch Reduction der Pentachlorbutencarbonsäure, also aus Brenzcatechin oder *o*-Amidophenol erhaltene Säure ist Propylidenessigsäure.

108. Carl Hell: Ueber den Fichtelit.

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

Bekanntlich wurde von Fikentscher zwischen den Jahresringen der durch den Vertorfungsprocess veränderten Föhrenstämme eines Torflagers bei Redwitz im Fichtelgebirge eine harz- und paraffinartige Substanz aufgefunden, welche zuerst von Trommsdorff[1]) untersucht wurde. Dessen Angaben beziehen sich jedoch allem Anschein nach mehr auf das gleichzeitig vorkommende Reten als auf den Fichtelit. Genauere Angaben über die Zusammensetzung und Eigenschaften des Fichtelits sind zuerst von Bromeis[2]) gemacht worden, welcher für ihn als einfachste Formel C_4H_6 ermittelte. Später bestimmte dieselbe Clark[3]) mit einem sorgfältiger gereinigten Präparat im Liebigschen Laboratorium zu C_4H_7 und da es demselben gelang durch Einwirkung von Brom und Chlor Verbindungen zu erhalten, denen die Formeln

$$C_{40}H_{69}Br, \quad C_{40}H_{68}Br_2, \quad C_{40}H_{68}Cl_2, \quad C_{40}H_{66}Cl_4$$

zukamen, so wurde von ihm die rationelle Formel des Fichtelits zu $C_{40}H_{70}$ angenommen, die sich auch heute noch in den neuesten Lehr- und Handbüchern der Chemie erhalten hat.

Es ist jedoch hier gleich zu bemerken, dass die von Clark dargestellten und untersuchten Substitutionsproducte stets noch unveränderten Fichtelit einschlossen, auch nur in Form von ölartigen, zähflüssigen Substanzen erhalten werden konnten, und daher keineswegs denjenigen Charakter von Reinheit besassen, welcher unseren heutigen Ansprüchen bei der Feststellung der Moleculargrösse eines Körpers genügt.

Durch die Güte des Hrn. Apotheker Alb. Schmidt in Wunsiedel, welcher sich schon so vielfach um die Erforschung der Mineralien des Fichtelgebirges verdient gemacht hat, und von dessen Vater auch Liebig das von Clark untersuchte Material erhielt, in den Besitz einiger Dekagramme dieses interessanten fossilen Kohlenwasserstoffs gelangt, habe ich schon vor geraumer Zeit wiederholt Versuche damit angestellt, deren Resultate zum Theil in dem Artikel »Fichtelit« des Neuen Handwörterbuches der Chemie Verwendung gefunden haben, ohne jedoch wegen der Indifferenz des Materials gegen Reagentien namentlich auch gegen Oxydationsmittel in Bezug auf die Frage nach der Grösse des Moleculargewichts zu befriedigenden Ergebnissen zu gelangen.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 21, 126.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 37, 304.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 103, 236.

Da sich bei diesen Versuchen zeigte, dass der Fichtelit, wenn auch erst bei einer mit einem gewöhnlichen Quecksilberthermometer nicht mehr bestimmbaren Temperatur ohne merkbare Zersetzung destillirte, so lag es nahe, eine Dampfdichtebestimmung mit demselben auszuführen, und ich habe daher zu diesem Zwecke in Gemeinschaft mit Hrn. Stürcke nochmals den Fichtelit in möglichst reinem Zustand dargestellt.

Wie ich schon oben angegeben habe, kommt der Fichtelit gewöhnlich mit Reten gemengt in den Harzgängen der vertorften Föhrenstämme vor. Nach einer Privatmittheilung des Hrn. Apotheker Schmidt ist es nicht die gewöhnliche Föhre *Pinus sylvestris L.*, sondern die nur sporadisch unter bestimmten Verhältnissen anzutreffende Sumpfföhre *Pinus uliginosa N.*, in welcher der Fichtelit angetroffen wird.

Die Reinigung des rohen Fichtelits erzielt man am besten durch eine Mischung von Aether und Alkohol, in welcher sich der Fichtelit leicht auflöst, um sich beim allmählichen Verdunsten des Aethers, da er in kaltem Alkohol sehr schwer löslich ist, in langen prismatischen Krystallen abzuscheiden.

Aus der Mutterlauge erhält man beim Verdunsten neben den säulenförmigen Krystallen des Fichtelits auch noch glimmerartige Blättchen abgeschieden, welche sich als Reten erwiesen, und durch eine wiederholte Behandlung mit Aether-Alkohol beseitigt werden können. Der auf diese Weise durch öftere Krystallisation gereinigte Fichtelit schmilzt entsprechend den Angaben von Bromeis und Clark scharf bei 46°, über den Schmelzpunkt erhitzt, verharrt er namentlich im Haarröhrchen längere Zeit im überschmolzenen Zustand, und kann nur durch Hineinbringen eines Kryställchens von Fichtelit wieder rasch zum Erstarren gebracht werden.

Mehrere Elementar-Analysen gaben übereinstimmend folgende Resultate:

I.	0.3107 g	Substanz	gaben	0.9900 g	Kohlensäure	und	0.3700 g	Wasser.
II.	0.3232 »	»	»	0.0273 »	»	»	0.3930 »	»
III.	0.3100 »	»	»	0.9890 »	»	»	0.3700 »	»
IV.	0.3030 »	»	»	0.9652 »	»	»	0.3640 »	»

	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
C	86.9	86.7	87.0	86.9 pCt.
H	13.2	13.5	13.2	13.3 »

I. und II. sind von mir mit dem auf die oben angegebene Weise gereinigten Fichtelit,

III. und IV. von Hrn. Stürcke mit einem Fichtelit ausgeführt worden, welcher der Reihe nach mit chromsaurem Kali und

Schwefelsäure, mit 10 procentiger Permanganatlösung, und zuletzt mit rauchender Schwefelsäure behandelt und unverändert geblieben war.

Zwei Dampfdichtebestimmungen nach der Luftverdrängungsmethode von V. Meyer im Schwefeldampf ausgeführt, gaben die folgenden Zahlen:

I. 0.0688 g Substanz verdrängten 8.2 ccm Luft von 22° und 745.5 mm Barometerstand.

II. 0.0953 g Substanz verdrängten 10.5 ccm Stickstoff von 18° und 749 mm Barometerstand.

Daraus berechnet sich die Dampfdichte:

I. d = 7.37; II. d = 7.77.

Unter der Voraussetzung, dass bei der hohen Verdampfungstemperatur (440°) keine merkliche Zersetzung oder Dissociation stattfindet, wäre danach das Moleculargewicht des Fichtelits beträchtlich niedriger als bisher angenommen wurde.

Am besten stimmen die Resultate der Analyse und der Dampfdichte mit den Formeln $C_{15}H_{28}$ oder $C_{15}H_{26}$ bezw. einer zwischen beiden liegenden überein.

	$C_{15}H_{28}$ verlangt	$C_{15}H_{26}$ verlangt	Gefunden wurde von Clark	Gefunden wurde von mir Mittel der am besten stimmenden Analysen
C	86.53	87.38	87.13	86.9 pCt.
H	13.47	12.62	12.88	13.2 »
Dampfdichte	7.2	7.1	—	7.5 »

Die beiden Formeln $C_{15}H_{28}$ und $C_{15}H_{26}$ entsprechen einem Tetra- bezw. Dihydrür eines Sesquiterpens und es ist für mich durchaus nicht unwahrscheinlich, dass in dem Fichtelit ein Körper vorliegt, welcher zu den Terpenen der Abietineae in einer gewissen, wenn auch noch nicht genauer aufgeklärten Beziehung steht.

Nach Analogieen mit den Terpenen und Sesquiterpenen sollte allerdings der Fichtelit, wenn ihm die Zusammensetzung $C_{15}H_{28}$ oder $C_{15}H_{26}$ zukommt, einen niedrigeren Siedepunkt zeigen, als es thatsächlich der Fall ist, und es ist daher leicht möglich, dass bei der hohen Temperatur bei welcher die Dampfdichte ermittelt wurde, eine theilweise Dissociation eingetreten ist, wodurch die Dichte zu niedrig gefunden wurde. Auch die Resultate der Analysen sowohl der früheren von Clark als auch der von mir ausgeführten stimmen besser für eine zwischen den beiden oben angegebenen liegende Verbindung $C_{15}H_{27}$ überein, für welche wegen der ungeraden Wasserstoffatome eine Verdoppelung der Formel nothwendig wird.

Die Formel $C_{30}H_{54}$, die auch mit den sonstigen Eigenschaften des Fichtelits in keinem Widerspruch steht, verlangt:

C	86.96 pCt.
H	13.04 »

was fast genau mit den gefundenen Werthen übereinstimmt.

Leider war es mir nicht möglich, diese Formel auch noch auf andere Weise zu unterstützen, und die Beziehungen zu den Terpenen oder verwandten Körperklassen durch eine Reihe charakteristischer Derivate darzuthun. Alle Versuche in dieser Richtung scheiterten bis jetzt an der Widerspenstigkeit des Materials. Von wässrigen Oxydationsmitteln wird der Fichtelit so gut wie gar nicht angegriffen. Man kann ihn Tage lang mit einer Lösung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure oder 10 procentiger Kaliumpermanganatlösung kochen, ohne eine nennenswerthe Reduction des Oxydationsgemisches wahrzunehmen. Der Fichtelit selber wird nach dieser Behandlung fast quantitativ und unverändert wieder gewonnen.

Durch eine Lösung von Chromsäure in Eisessig wird der Fichtelit zwar angegriffen, aber die Einwirkung geht in diesem Falle zu weit. Es scheint eine vollständige Oxydation bis zur Kohlensäure oder möglicherweise Essigsäure einzutreten, wenigstens gelang es mir nicht ausser unverändertem Fichtelit ein anderes fassbares Product zu erhalten.

Kalte rauchende Salpetersäure ist ohne Einwirkung, ein Nitroproduct entsteht hierbei nicht. Beim Kochen mit einer Salpetersäure von 1.32 spec. Gewicht bildet sich neben einer stickstoffhaltigen harzigen Masse, die bei fortgesetztem Kochen mit Salpetersäure nach und nach verschwand, sehr viel Oxalsäure, so dass auch in diesem Falle die Oxydation eine sehr weitgehende sein muss.

Brom wirkt auf den Fichtelit beim Erwärmen sehr energisch ein, aber selbst bei Anwendung eines grossen Ueberschusses desselben war es immer noch möglich, unveränderten Fichtelit aus den harzigen und einer Reinigung durch Krystallisation unzugänglichen Bromsubstitutionsproducten abzuscheiden.

Mit rauchender Salpetersäure, im Wasserbad digerirt, tritt nur eine geringe Entwicklung von schwefliger Säure ein, und der angewandte Fichtelit konnte fast vollständig und unverändert wieder zurückerhalten werden.

So leicht somit der Fichtelit selbst krystallisirt und in vollkommen reinem Zustand erhalten werden kann, so schwierig scheint es andererseits zu sein, krystallisirte Derivate desselben zu erhalten. Dadurch hat sich das Interesse an diesem Körper für mich wesentlich verringert.

Ehe ich jedoch diese Publikation und damit meine Arbeiten uber den Fichtelit zum Abschluss bringe, muss ich noch einer nicht unwichtigen

Thatsache Erwähnung thun, die mir bei der Gewinnung des Fichtelits aus dem rohen noch mit den einzelnen vertorften Holzfasern und Rindenstückchen vermischten Material aufgestossen ist. In den letzten Mutterlaugen der alkoholischen bezw. äther-akoholischen Lösungen, aus denen sich der Fichtelit und schliesslich auch das Reten abgeschieden hatte, erhielt ich zuletzt eine braune zähflüssige Masse, welche einen durchdringenden Geruch nach Vanille besass. Obgleich daraus das Vanillin nicht in fester Form isolirt werden konnte, so ist doch für mich kein Zweifel, dass sich in den vertorften Fichtenstämmen, in welchen der Fichtelit zur Abscheidung gelangte, auch Vanillin vorhanden war, welches sich wahrscheinlich aus dem Coniferin im Laufe der Zeit durch den Vertorfungsprocess gebildet hatte.

Stuttgart, im Februar 1889.

Organisches Laboratorium der techn. Hochschule.

---

104. Carl Hell und C. Hägele: Der Kohlenwasserstoff $C_{60}H_{122}$.

[Ein Beitrag zur Beurtheilung der Verbindungsfähigkeit der Kohlenstoffatome.]

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

Die Reihe der gesättigten Kohlenwasserstoffatome, deren Zusammensetzung und Molekulargrösse näher bekannt ist, schliesst ab mit einer Verbindung $C_{35}H_{72}$ und auch die bei der trockenen Destillation der Braunkohle, des Holzes und anderer Körper erhaltenen festen Paraffine, sind, vielleicht mit Ausnahme der aus Ozokerit gewonnenen Kohlenwasserstoffe, solche, in welchen die unter sich verbundenen Kohlenstoffatome die Zahl 30 nicht übersteigen.

Auch bei den Kohlenwasserstoffen von anderen Reihen wird gewöhnlich diese Zahl nicht erreicht und wenn, wie z. B. bei dem Fichtelit eine Formel mit 40 Atomen Kohlenstoff angegeben wird, so ist diese Annahme noch keineswegs sicher begründet. Bei anderen Verbindungen des Kohlenstoffs von sehr hohem Moleculargewicht wie z. B. bei den Eiweisskörpern ist die Frage nach der Anzahl der Kohlenstoffatome, welche sich zu einer zusammenhängenden Kette vereinigen können, eine noch weniger sicher zu beantwortende, da man nicht weiss, welchen Antheil die anderen mehrwerthigen Atome wie Stickstoff und Sauerstoff an dem Zustandekommen dieser vielatomigen Moleküle nehmen.

Die Annahme, dass möglicherweise eine Grenze bestehe, über welche hinaus eine normale Verkettung der Kohlenstoffatome nicht mehr möglich ist, ist daher eine nicht unberechtigte. Von dem Einen von uns und seinen Schülern sind zwar aus den höchsten Gliedern der Fettsäurereihe bei der trockenen Destillation ihrer Calcium- oder Baryumsalze Ketone erhalten worden, in welchen bis zu 60 Atome Kohlenstoff normal verkettet angenommen werden können, für die Kohlenwasserstoffe selbst ist dagegen eine derartige Möglichkeit noch nicht sicher festgestellt.

Mit der genaueren Untersuchung der im Carnaubawachs enthaltenen mehratomigen Alkohole beschäftigt, haben wir grössere Quantitäten dieses Pflanzenwachses verarbeitet und sind dadurch in den Besitz einer ansehnlichen Menge von reinem Myricylalkohol gelangt, mit welchem wir die Darstellung des Kohlenwasserstoffes $C_{60}H_{122}$ versucht und auch erfolgreich durchgeführt haben.

Als Ausgangsmaterial diente das Myricyljodid, das sich nach den Angaben von Pieverling [1]), die auch durch Walter [2]) in meinem Laboratorium Bestätigung gefunden haben, leicht durch Einwirkung von Jod und Phosphor auf den Myricylalkohol erhalten lässt. Zu diesem Zwecke wird derselbe mit gewöhnlichem Phosphor im Oelbad auf 130—140° erhitzt und nun das Jod in kleinen Portionen nach und nach eingetragen, bis dauernd violette Dämpfe sich zu entwickeln beginnen, und mit dem Erwärmen auf 140° solange fortgefahren, bis keine Gasblasen mehr zu bemerken waren. Die rothbraun gefärbte Schmelze wurde dann mit Wasser bis zur neutralen Reaction ausgekocht und hierauf zuerst aus Alkohol, dann aus Petroläther umkrystallisirt. Man erhält so in Uebereinstimmung mit den Angaben von Pieverling und Walter kleine, weisse, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 70—70.5°, welche sich leicht in heissem Alkohol, Aether, noch leichter in Petroläther und besonders reichlich in Benzol und Chloroform lösen.

Zwei Jodbestimmungen nach Carius ausgeführt, führten zu folgenden Zahlen:

I. 0.2755 g gaben 0.1175 Jodsilber = 23.05 pCt. Jod.
II. 0.2720 g gaben 0.1140 Jodsilber = 22.65 » »
Die Formel $C_{30}H_{61}J$ verlangt: 23.15 » »

Dieses Jodid wurde zuerst in Petroläther oder Benzol gelöst mit metallischem Natrium gekocht. Die Einwirkung ist jedoch in diesem Falle eine sehr langsame. Besser wirkt das Natrium auf die geschmolzene Verbindung ein, doch darf dabei die Temperatur nicht zu

[1]) Ann. Chem. Pharm. 183, 346.
[2]) Inauguraldissertation, Erlangen 1886.

rasch gesteigert werden, weil sonst beim Erhitzen über 180° Jodwasserstoffabspaltung bezw. Jodabscheidung erfolgt, ohne dass vorher die Einwirkung des Natriums auf das Jodid stattgefunden hätte. Bei einem vorläufigen Versuch, bei welchem das Jodid mit Natrium in einem Reagirröhrchen direct über der Flamme erhitzt wurde, trat eine heftige Jodentwickelung ein, ohne dass der erwartete hochmolekulare Kohlenwasserstoff entstand. Ein besseres Resultat erzielten wir, als wir statt Natrium Kalium anwandten, von dem bekannt ist, dass es sich viel leichter mit den Halogenen verbindet. Beim vorsichtigen Erhitzen des Jodids mit etwa $^1/_{10}$ seines Gewichtes fein geschnittenen Kaliums im Oelbade auf 130—140°, trat schon nach kurzer Zeit eine deutliche Einwirkung und Abscheidung von Jodkalium in der geschmolzenen Masse ein und nach etwa zwei Stunden schien die Reaction beendet. Später wiederholten wir den Versuch auch mit Natrium und fanden, dass unter den oben angegebenen Bedingungen gleichfalls Einwirkung stattfindet. Das Natrium färbt sich zunächst blau durch Bildung des Subjodürs und sehr bald lässt sich die Ausscheidung des Jodnatriums erkennen.

Das Reactionsproduct wird der Reihe nach mit Wasser, Alkohol, Petroläther und Eisessig ausgekocht und schliesslich aus Benzol umkrystallisirt. Bei dem Auskochen mit Alkohol und Petroläther geht zuerst das unverändert gebliebene Myricyljodid in Lösung, später folgen Krystallisationen, die den Schmelzpunkt 80, 85, 88, 93 und 95° zeigen, und schliesslich wird von dem Petroläther nur noch wenig aufgenommen. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol und Auskochen mit Petroläther erhält man schliesslich einen weissen pulverförmigen Körper vom Schmelzpunkt 101 bis 102°, welcher vollkommen jodfrei war und bei der Analyse der Zusammensetzung des gesuchten Kohlenwasserstoffs entsprach.

I. 0.2770 g Substanz gaben 0.8672 g Kohlensäure und 0.3587 g Wasser.
II. 0.2600 g Substanz gaben 0.8130 g Kohlensäure und 0.3384 g Wasser.

In Procenten:

	Gefunden I.	Gefunden II.	$C_{60}H_{122}$ verlangt
C	85.40	85.28	85.51 pCt.
H	14.39	14.47	14.49 »

Der neue Kohlenwasserstoff löst sich sehr wenig in heissem Alkohol und Aether, wenig mehr in Petroläther und Eisessig, am reichlichsten in Chloroform und Benzol. Er ist nicht ohne partielle Zersetzung flüchtig. Auch bei der Destillation unter vermindertem Luftdruck wird eine paraffinartige Masse erhalten, von welcher sich ein Theil leicht in Petroläther löste und aus einem Kohlenwasserstoff bestand, der nach wiederholtem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 69—70° annahm. Der in Petroleumäther schwerer

lösliche Theil erhöhte beim Umkrystallisiren aus Petroleumäther seinen Schmelzpunkt auf 93—94°, in einem Falle sogar auf 97—98°. Es war jedoch bei der verhältnissmässig kleinen Menge nicht möglich, den Schmelzpunkt über 100° zu erhöhen. Es scheint jedoch kein Zweifel zu sein, dass wenigstens ein Theil des Kohlenwasserstoffs $C_{60}H_{122}$ bei der Destillation unverändert geblieben ist.

Durch diese Versuche ist der Beweis erbracht, dass unter geeigneten Verhältnissen ein gesättigter Kohlenwasserstoff von 60 mit einander zusammenhängenden Kohlenstoffatomen dargestellt werden kann und es scheint aus der Beständigkeit dieser Verbindung hervorzugehen, dass noch viel längere Kohlenstoffketten existenzfähig sein werden.

Stuttgart, im Februar 1889.

Organisches Laboratorium des Polytechnikums.

---

105. Carl Hell und Th. Rockenbach: Untersuchung eines nicht basischen Anilin- und Toluidin-Nachlaufs.

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

Vor einiger Zeit wurden uns von Hrn. Dr. Häussermann in Griesheim a. M. zwei nicht basische Flüssigkeiten übergeben, welche derselbe aus den bei der Rectification des Anilins, resp. Toluidins, zuletzt übergehenden Antheilen nach dem Uebersättigen mit Salzsäure durch Abblasen mit Wasserdampf isolirt hatte. Dieselben bildeten dunkle Oele, welche leichter als Wasser waren und an Salzsäure keine basischen Verbindungen mehr abgaben. Sie wurden der fractionirten Destillation unterworfen, wobei die grösste Menge zwischen 240—270° [1]) überging; bedeutend weniger wurde zwischen 270 und 320° erhalten und über 320° blieb ein unerheblicher schwarzer, zähflüssiger Rückstand.

Nach oftmaliger Wiederholung der Destillation wurde bei dem Anilinnachlauf die Hauptfraction zwischen 258—263° erhalten. Eine qualitative Untersuchung derselben ergab die Anwesenheit von Schwefel und Stickstoff. Die quantitative Bestimmung des Stickstoffs ergab 2.09 pCt. Stickstoff. Zwei Elementaranalysen führten zu folgendem Ergebniss:

I. 0.1825 g des Oeles gaben 0.5708 g Kohlensäure und 0.1855 g Wasser
II. 0.1440 g » » » 0.4513 g » » 0.1441 g »

[1]) Sämmtliche Temperaturbestimmungen wurden vermittelst eines Zincke-schen Thermometers ausgeführt.

Das Mittel aus den beiden Analysen betrug 85.39 pCt. Kohlenstoff und 11.23 pCt. Wasserstoff.

Aus diesem Resultate gewannen wir die Ueberzeugung, dass das untersuchte Oel noch keine einheitliche, reine Substanz sein konnte. Da aber durch eine Wiederholung der Destillation voraussichtlich keine weitere Trennung zu erzielen war, so wurde das Ganze der Oxydation unterworfen, und zu diesem Zwecke das Oel so lange mit einer fünfprocentigen Kaliumpermanganatlösung gekocht, bis keine Entfärbung derselben mehr wahrgenommen werden konnte. Das noch vorhandene Oel wurde hierauf abgehoben und aus der wässerigen alkalischen Lösung nach dem Filtriren die bei der Oxydation entstandenen organischen Säuren durch Schwefelsäure abgeschieden.

Untersuchung der Säuren.

Einige Silbersalze, die mit dem weissen, voluminösen Niederschlag dargestellt wurden, enthielten 55.58, 54.99, 53.70 pCt. Silber; Bleisalze enthielten 54.51, 54.39, 54.36, 53.65, 53.64, 53.62, 51.28 pCt. Blei. Zur Trennung der Säuren wurde der gut ausgewaschene Niederschlag durch Digeriren mit Strontium- oder Baryumcarbonat und vielem Wasser in die betreffenden Salze übergeführt und die nach dem Eindampfen erhaltenen Producte in systematischer Weise wiederholt umkrystallisirt.

Mehrere Analysen dieser Salze schienen zu der Annahme zu berechtigen, dass neben Terephtalsäure hauptsächlich das nächste Homologe derselben zugegen war. Trotz wiederholter Krystallisation des Strontiumsalzes, welches sich als das am besten krystallisirende und daher als das geeignetste Salz zur Reinigung erwies, zeigte letztere Säure bei der Analyse ihrer Salze die Zusammensetzung der Homoterephtalsäure oder Insolinsäure. Die Elementaranalyse der freien Säure führte jedoch zu Resultaten, welche mehr der Zusammensetzung der Terephtalsäure entsprachen.

0.3352 g der Säure lieferten 0.7075 g Kohlensäure und 0.1170 g Wasser.

	Somit gefunden	Berechnet für Homoterephtalsäure	Berechnet für Terephtalsäure
C	57.56	59.99	57.83 pCt.
H	3.89	4.46	3.62 »
O	38.55 (durch Differenz)	35.55	38.55 »

Aehnliche Beobachtungen, dass der Terephtalsäure Verunreinigungen hartnäckig anhaften, welche die Zusammensetzung ihrer Salze beeinflussen, sind schon wiederholt gemacht worden.

Die sogenannte Insolinsäure, welche A. W. Hofmann [1]) bei der Oxydation von Cuminsäure mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure

[1]) Ann. Chem. Pharm. 97, 197. — Jahresberichte 1855, 481.

erhielt und für das nächste Homologe der Terephtalsäure ansah, ist später von Warren de la Rue und Hugo Müller[1]), von H. Schwanert[2]), von G. Hirzel und F. Beilstein[3]), von E. Paternò und P. Spica[4]), sowie von Richard Meyer[5]) erhalten und theilweise mit der Terephtalsäure identificirt worden. Letzterer beobachtete, dass die von ihm erhaltene Säure durch Acetylbenzoësäure verunreinigt war, weshalb er einerseits in Anbetracht der schwierigen Trennung der beiden Säuren auf den Gedanken kam, hierin möchte der Grund zu suchen sein, weshalb die Terephtalsäure so vielfach nicht erkannt und für Insolinsäure gehalten worden ist. Andererseits jedoch glaubt er, dass man die Existenz der Insolinsäure infolge der von ihm und Anderen gefundenen Resultate nicht ganz in Abrede ziehen dürfe.

Auch wir glaubten anfänglich, es mit einem Homologen der Terephtalsäure zu thun zu haben, da selbst wiederholte Krystallisation des Baryum- und Strontiumsalzes, Auskochen der freien Säure mit Wasser und Alkohol keine Aenderung in der Zusammensetzung der analysirten Salze hervorbrachte. Erst durch oftmalige Reinigung vermittelst der Blei- und Silbersalze wurde diese scheinbare Homoterephtalsäure in Terephtalsäure und eine andere, in glänzenden Nädelchen krystallisirende Säure zerlegt, die zwischen 228 und 232° schmolz, aber wegen ihrer geringen Menge nicht genauer untersucht werden konnte. Zwei mit nur wenigen Centigrammen vorgenommene Salzanalysen stimmten am besten für die Formel $C_{10}H_{10}O_4$.

Mit der von der letzteren Säure getrennten Terephtalsäure wurde das Strontiumsalz dargestellt, welches nun beim Abdampfen seiner wässerigen Lösung in glänzenden Blättchen mit 4 Molekülen Krystallwasser erhalten wurde.

Analyse:

1.0436 g des Strontiumsalzes lieferten 0.6095 g Strontiumcarbonat = 34.65 pCt. Strontium. — Terephtalsaures Strontium verlangt 34.795 pCt. Strontium. Krystallwasserbestimmung: 1.3383 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 125° 0.2947 g Wasser, entsprechend 22.02 pCt. Die Formel $C_8H_4O_4Sr + 4H_2O$ verlangt 22.26 pCt. Wasser.

Da solche verunreinigte Terephtalsäure bei der Oxydation aromatischer Substanzen vielfach wiederzukehren scheint, so halten wir es für angezeigt, hier das Verfahren mitzutheilen, welches uns am raschesten zur Darstellung von reiner Terephtalsäure geführt hat.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 121, 88. — Jahresberichte 1861, 424.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 128, 119 und 132, 257. — Jahresberichte 1864, 401.
[3]) Jahresberichte 1866, 360.
[4]) Jahresberichte 1877, 379.
[5]) Diese Berichte XII, 1074.

Das Säurengemenge wird in das Ammoniumsalz verwandelt und daraus durch Versetzen mit Blei- oder Silbernitratlösung das Blei- oder Silbersalz dargestellt und die Fällung mehrmals mit Wasser ausgekocht. Dann wird das Salz mit kohlensaurem Ammoniak oder Natron zersetzt, aus der Alkalisalzlösung die freie Säure durch Salpetersäure ausgefällt und wiederholt in das Blei- oder Silbersalz verwandelt. Hernach wird die wieder abgeschiedene Säure mit Bleicarbonat und Wasser längere Zeit gekocht, dann abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen und der Niederschlag, welcher überschüssiges Bleicarbonat und die freie Säure enthält, mit Ammoniumcarbonat behandelt, das Bleicarbonat abfiltrirt, aus der ammoniakalischen Lösung die Säure abgeschieden, gut ausgewaschen und in das charakteristische Strontiumsalz verwandelt. Die Filtrate, welche die leichter lösliche Säure enthalten, werden auf ein geringes Volumen verdampft, das beim Abdampfen sich ausscheidende terephtalsaure Salz abfiltrirt und aus der Lösung durch Versetzen mit einer Mineralsäure die leichter lösliche Säure abgeschieden, resp. durch Ausschütteln mit Aether gewonnen und durch wiederholtes Umkrystallisiren oder Umwandlung in ihre Salze vollkommen gereinigt.

Die so erhaltene reine Terephtalsäure entspricht den darüber vorhandenen Angaben. Sie bildet ein weisses, feines, in Wasser sehr wenig, in anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliches Pulver. Durch concentrirte Schwefelsäure wird sie beim Erwärmen gelöst und fällt beim Verdünnen mit Wasser unverändert aus. Beim Erhitzen sublimirt sie, ohne zu schmelzen, in mikroskopischen Nädelchen. Besser ausgebildete, über 6 mm lange, etwas gelblich gefärbte prismatische Krystalle wurden beim Erhitzen der Säure mit Wasser in zugeschmolzenen Glasröhren auf 230° erhalten.

Ausser den schon früher dargestellten und beschriebenen Salzen der Terephtalsäure haben wir noch einige weitere dargestellt, welche bis jetzt nicht in der Literatur erwähnt sind. Ein neben den schon bekannten Calcium- und Baryumsalzen durch seinen Krystallwassergehalt und seine Löslichkeitsverhältnisse ganz besonders charakteristisches Salz ist das Strontiumsalz, das durch Kochen der Säure mit Strontiumcarbonat und vielem Wasser erhalten wird und beim Abdampfen der wässerigen Lösung in glänzenden Blättchen auskrystallisirt. 1 Theil des Salzes löst sich bei 17° in 524.4 Theilen Wasser.

Das Cadmiumsalz ist dem Bleisalz ganz ähnlich; es bildet einen fein krystallinischen Niederschlag und entsteht durch Versetzen der Ammoniumsalzlösung mit einer Lösung von Cadmiumsulfat.

Das Zinksalz kann durch Versetzen einer concentrirten Lösung des Ammoniumsalzes mit einer Zinksulfatlösung erhalten werden und ist ein weisser, körniger Niederschlag.

Ausser den beiden aromatischen Säuren waren in der nach der Oxydation des Oeles entstandenen wässerigen alkalischen Lösung verschiedene flüchtige Fettsäuren vorhanden, welche nach dem Abscheiden jener Säuren mit Schwefelsäure in dem sauren Filtrat gelöst blieben und bei der Destillation des letzteren mit den entweichenden Wasserdämpfen übergingen. Dieselben bestanden aus Essigsäure und deren nächsten Homologen. Wegen ihrer sehr geringen Menge war mit Ausnahme der Essigsäure an eine genauere Bestimmung nicht zu denken.

Auch Paratoluylsäure konnte einmal bei der Oxydation einer später erhaltenen, kleinen Portion von diesen Anilinrückständen mit Kaliumpermanganat erhalten werden. Nach dem Abdestilliren der flüchtigen Säuren schied sich in dem stark concentrirten, freie Schwefelsäure und schwefelsaures Kali enthaltenden Retortenrückstand eine gelbliche Säure in geringer Menge ab, die in Aether, Alkohol und Wasser löslich war und bei 180—182° schmolz. Zwei damit dargestellte Salze ergaben folgende Analysen:

I. 0.1392 g eines Silbersalzes lieferten 0.0820 g Chlorsilber = 44.30 pCt. Silber.

II. 0.1360 g eines Baryumsalzes gaben 0.0780 g Baryumsulfat = 33.73 pCt. Baryum.

Paratoluylsaures Silber verlangt 44.425 pCt. Silber.

Paratoluylsaures Baryum verlangt 33.69 pCt. Baryum.

Untersuchung des bei der Oxydation zurückgebliebenen Oels.

In dem bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat zurückgebliebenen Oel vom Siedepunkt 258—263° schied sich eine blätterige, krystallinische Substanz ab, welche aus Aether und absolutem Alkohol umkrystallisirt wurde. Sie bestand aus zwei verschiedenen Körpern, von denen der eine bei 122.5° schmolz, während der Schmelzpunkt des anderen schon bei 66° lag. Der letztere, welcher schwefelfrei war, konnte nicht näher untersucht werden, da er nur in sehr geringer Menge vorhanden war. Beim Erwärmen mit Salpetersäure schmolz er auf derselben, ohne gelöst oder merkbar angegriffen zu werden.

Der in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 122.5° krystallisirende Körper war stark schwefelhaltig, in concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure löslich und daraus durch Verdünnen mit Wasser wieder fällbar; durch Kalilauge wurde er nicht gelöst. Die Elementaranalyse führte zu folgendem Ergebniss:

I. 0.1512 g der Substanz gaben 0.2974 g Kohlensäure und 0.0633 g Wasser = { 53.642 pCt. Kohlenstoff. / 4.662 pCt. Wasserstoff.

II. 0.1511 g der Substanz gaben 0.2941 g Kohlensäure und 0.0581 g Wasser = { 53.084 pCt. Kohlenstoff. 4.282 pCt. Wasserstoff.

Eine Schwefelbestimmung nach der Methode von Carius bei 305° ausgeführt, ergab:

0.0569 g Substanz lieferten 0.0665 g Baryumsulfat = 16.063 pCt. Schwefel.

Wahrscheinlich liegt hier ein sulfonartiger Körper vor. Wegen zu geringer Menge des vorhandenen Materials konnte die Untersuchung noch nicht zu Ende geführt werden.

Das von den obigen Krystallen befreite Oel wurde auf's Neue der fractionirten Destillation unterworfen, wobei die grösste Menge zwischen 255—259° überging; ein fast ebenso grosser Antheil destillirte zwischen 259 und 264° über. Dagegen waren die unterhalb 255° und oberhalb 264° übergehenden Antheile sehr unbedeutend. Das zwischen 255 und 259° Siedende wurde der Elementaranalyse unterworfen, welche zu folgendem Resultat führte:

I. 0.2785 g des Oels gaben 0.9020 g Kohlensäure und 0.2825 g Wasser.
II. 0.2415 g des Oels gaben 0.7815 g Kohlensäure und 0.2463 g Wasser.

Das Mittel aus beiden Analysen betrug 88.291 pCt. Kohlenstoff und 11.326 pCt. Wasserstoff, woraus sich die Formel $C_{14}H_{22}$ berechnet. Stickstoff war nicht vorhanden, dagegen eine geringe Menge Schwefel, die als Verunreinigung anzusehen ist und bei der Aufstellung der Formel nicht in Betracht kommt.

Dieser Kohlenwasserstoff wurde zur Entscheidung der Frage, ob derselbe der aromatischen Reihe angehöre, mit kalter Salpeterschwefelsäure versetzt und damit allmählich auf etwa 80° erwärmt. Hierbei wurde ein rothbraunes Nitroproduct erhalten, in welchem feine, flockig gruppirte Kryställchen sich ausschieden. Dieselben wurden von dem flüssigen Product durch Absaugen und Auswaschen mit kaltem Aether, worin sie schwerlöslich sind, getrennt und so als weisse, sehr leichte, matt glänzende, nadelförmige, in Wasser unlösliche Kryställchen erhalten, die bei 228° schmolzen, stickstoffhaltig waren, aber nicht in einer für eine Elementaranalyse genügenden Menge erhalten werden konnten.

Das in grösserer Menge gebildete, braunrothe, flüssige Nitroproduct wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt. Die nach dem Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff erhaltene Lösung des salzsauren Salzes der Amidoverbindung wurde im Vacuum eingedampft, durch Natronhydrat daraus die freie Base ausgefällt, mit Wasser, in dem sie unlöslich ist, ausgewaschen, wieder in Salzsäure gelöst und mit Platinchlorid gefällt und das in Form eines braunen Pulvers abgeschiedene Platinchlorid-Doppelsalz analysirt.

0.1384 g des Doppelsalzes lieferten 0.0328 g Platin = 23.70 pCt. Platin.

Die Formel $(C_{14}H_{21}.NH_2.HCl)_2.PtCl_4$ verlangt 23.76 pCt. Platin. Die freie Base, $C_{14}H_{21}NH_2$, durch Versetzen des salzsauren Salzes

mit Natronhydratlösung erhalten, fällt in weissen Flocken aus, die rasch violett, braun und zuletzt schwarz werden und in Aether leicht löslich sind. Ein Versuch, die freie Base im Exsiccator zu trocknen, misslang; schon nach 1 tägigem Aufbewahren war sie in eine zähe, harzige, schwarze Masse umgewandelt. Sie besitzt einen eigenthümlichen Geruch. Das salzsaure Salz färbte sich rasch dunkelviolett und konnte nicht in Krystallen, sondern nur in undeutlich krystallinischen Krusten erhalten werden.

Durch Behandeln des Kohlenwasserstoffs mit einem Gemenge von 4 Theilen concentrirter und 1 Theil rauchender Schwefelsäure erhielten wir eine Sulfosäure, aus welcher durch Neutralisiren mit Baryumcarbonat und Eindampfen des Filtrats das Baryumsalz in Form von schwachgelblichen, etwas zähen Krusten erhalten wurde. Zwei Analysen ergaben folgendes Resultat:

I. 0.3305 g des zuerst ausgeschiedenen Salzes gaben 0.1125 g Baryumsulfat = 20.022 pCt. Baryum.

II. 0.1458 g des nach weiterem Eindampfen ausgeschiedenen Salzes gaben 0.0498 g Baryumsulfat = 20.090 pCt. Baryum.

Die Formel $(C_{14}H_{21}SO_3)_2 . Ba$ verlangt 20.314 pCt. Baryum. Das zu gering ausgefallene Resultat rührt wohl von einem bei der Sulfurirung entstandenen, harzigen Körper her, der nicht entfernt werden konnte. Beim Zersetzen des Salzes mit verdünnter Schwefelsäure sammelt sich die freie Sulfosäure $C_{14}H_{21}SO_3H$ in olivgrünen Tropfen von eigenthümlichem Geruche auf der wässerigen Flüssigkeit an. In heissem, wie auch in vielem kalten Wasser ist die freie Sulfosäure löslich und färbt das Wasser grünlich. Das Bleisalz, durch Neutralisiren der Sulfosäurelösung mit kohlensaurem Blei erhalten, ist dem Baryumsalze ähnlich.

0.7785 g des Bleisalzes lieferten 0.3180 g Bleisulfat = 27.89 pCt. Blei.

Die Formel $(C_{14}H_{21} . SO_3)_2 . Pb$ verlangt 27.768 pCt. Blei. Vielleicht war das Salz durch Bleisulfat etwas verunreinigt. Beide Salze enthielten 1 Mol. Krystallwasser.

Brom wirkt auf den Kohlenwasserstoff beim Erhitzen im zugeschmolzenen Glasrohr im Wasserbad ein. Die entstandenen Bromproducte waren braunroth gefärbt und syrupdick; es waren keine einheitlichen Körper, sondern Gemenge von verschiedenem Bromgehalt. Nach längerem Stehen unter dem Exsiccator setzten sich am Boden des Schälchens sehr wenige, durchsichtige, harte Kryställchen von rein weisser Farbe ab, welche von dem anhaftenden Syrup getrennt und analysirt wurden. Die ganze zur Verfügung stehende Substanz betrug allerdings nur 0.0131 g; die Analyse, nach der Methode von Carius ausgeführt, ergab 0.0140 g AgBr = 45.48 pCt. Brom.

Die Formel $C_{14}H_{20}Br_2$ verlangt 45.958 pCt. Brom.

In ganz analoger Weise wurde auch der Toluidinnachlauf untersucht. Bei der fractionirten Destillation ging die grösste Menge von 240—270° über. Die erhaltenen Fractionen wurden der Reihe nach mit Kaliumpermanganat oxydirt. Das entstandene Gemenge der festen, nicht flüchtigen Säuren, bei den Anilinrückständen etwas gelblich gefärbt, war hier von reinweisser Farbe und enthielt dieselben Säuren, wie jene. Ihre Trennung war mit den gleichen Schwierigkeiten verknüpft. Die entstandenen flüchtigen Säuren konnten wegen ihrer geringen Menge nicht getrennt werden. Die Analysen ihrer Silbersalze, sowie ihr charakteristischer Geruch zeigten, dass es Gemenge verschiedener flüchtigen Fettsäuren waren; hauptsächlich war Essigsäure zu erkennen, namentlich bei den höher siedenden Fractionen, während aus den niederer siedenden Fractionen die höher siedenden flüchtigen Fettsäuren erhalten wurden.

Das nach der Oxydation zurückgebliebene Oel wurde wiederholt fractionirt. Hierbei ergab es sich, dass zwischen 259 und 261.5° eine verhältnissmässig grössere Menge überging, als zwischen 255 und 259°. Von dem Anilinnachlauf unterschied sich das Oel dadurch, dass bei der Oxydation des letzteren die bei 122.5 und 66° schmelzenden krystallinischen Substanzen nicht erhalten wurden. Zwei Elementaranalysen ergaben:

I. 0.3759 g von der Fraction 255 — 259° gaben 1.2049 g Kohlensäure und 0.3772 g Wasser.

II. 0.3894 g von der Fraction 259 — 261.5° gaben 1.2473 g Kohlensäure und 0.3960 g Wasser.

Das Mittel der beiden Analysen betrug 87.39 pCt. Kohlenstoff und 11.25 pCt. Wasserstoff.

Der Durchschnitt von zwei Schwefelbestimmungen, nach der Methode von Carius ausgeführt, ergab 1.415 pCt. Schwefel, welcher als Verunreinigung angesehen werden muss.

I. 0.3177 g von der Fraction 255 — 259° gaben 0.0336 g Baryumsulfat.

II. 0.4757 g von der Fraction 259 — 261.5° gaben 0.0476 g Baryumsulfat.

Aus dem gefundenen Procentgehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff berechnet sich die Formel $C_{14}H_{22}$; somit ist der Kohlenwasserstoff identisch mit dem bei den Anilinrückständen erhaltenen. Er erscheint in dickerer Schicht schwach gelblich, in dünnerer farblos und nimmt in einer Mischung von festem Kohlendioxyd und Aether eine gallertartige Consistenz an.

Bei der nun vorgenommenen Nitrirung wurde wahrgenommen, dass keine der Fractionen den festen Nitrokörper vom Schmelzpunkt 228° gab, wie er bei den Anilinrückständen erhalten wurde. Eine Ueberführung des syrupartigen Nitroproductes in den Amidokörper wurde nicht vorgenommen.

Die Bromirung des Kohlenwasserstoffs wurde im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade ausgeführt und hiebei so lange Brom zugesetzt, bis beim Oeffnen der Röhre freies Brom wegging. Nach längerem Stehen unter dem Exsiccator wurde das syrupdicke Product analysirt.

0.3927 g des Bromproductes lieferten 0.5199 g $AgBr$ = 56.34 pCt. Brom.

Die Formel $C_{14}H_{19}Br_3$ verlangt 56.186 pCt. Brom.

Die Sulfurirung ergab dasselbe Resultat, wie bei den Anilinrückständen.

0.4638 g des schön weissen, in Krusten abgeschiedenen Baryumsalzes gaben 0.1610 g Baryumsulfat = 20.42 pCt. Baryum.

Beim Erhitzen des Kohlenwasserstoffs auf 220° mit concentrirter Salpetersäure zum Zwecke einer Schwefelbestimmung nach der Methode von Carius wurde die Substanz bei dieser Temperatur noch nicht zerstört, sondern in einen festen Körper verwandelt, der in moosartigen Gebilden an der Wandung der Glasröhre anhaftete. Derselbe wurde von der gelbgefärbten Salpetersäure abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Er sublimirte beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Sein Verhalten gegen Basen liess in ihm Terephtalsäure vermuthen, weshalb er in ähnlicher Weise, wie diese, gereinigt wurde. Das zuletzt dargestellte Strontiumsalz krystallisirte beim Abdampfen seiner wässerigen Lösung in Form der für das terephtalsaure Strontium charakteristischen Blättchen. Die Krystallwasserbestimmung stand mit der Formel $C_8H_4O_4Sr + 4H_2O$ im Einklang. Die Analyse führte zu folgendem Ergebniss:

0.6015 g des Salzes gaben 0.3508 g $SrCO_3$ = 34.60 pCt. Sr.

Eine Elementaranalyse der freien Säure stimmte ebenfalls auf Terephtalsäure:

0.2392 g der Säure lieferten 0.5070 g Kohlensäure und 0.0816 g Wasser entsprechend 57.806 pCt. Kohlenstoff, 3.799 pCt. Wasserstoff und 38.395 pCt. Sauerstoff (durch Differenz).

Aus den mitgetheilten Untersuchungen geht hervor, dass die beiden, bei der Darstellung des Anilins und Toluidins in sehr geringer Menge auftretenden nicht basischen Producte im Wesentlichen aus Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe bestehen, in welchen, wie das Auftreten der Terephtalsäure, der Essigsäure und homologer Fettsäuren beweist, zwei Seitenketten in der Parastellung enthalten sein müssen. Aus dem gleichzeitigen, allerdings in sehr geringer Menge beobachteten Entstehen der Paratoluylsäure ist der Schluss gestattet, dass die eine Seitenkette eine Methylgruppe, die andere ein aus einer grösseren Anzahl von Kohlenstoffatomen bestehendes Radical enthält.

Ausserdem sind noch schwefelhaltige Producte vorhanden, deren Anwesenheit im Anilin des Handels schon früher [1]) beobachtet wurde und welche vermuthlich dem im Benzol enthaltenen Thiophen entstammen. Da sie bei der Oxydation in beständige Sulfone übergehen, ergiebt sich hieraus ein sicherer Weg zu ihrer Isolirung, falls grössere Mengen des »Nachlaufes« zur Verfügung stehen sollten.

Welchem Umstande die hochsiedenden Kohlenwasserstoffe ihre Entstehung verdanken, ist dagegen schwieriger zu enträthseln, da sie sowohl als solche dem als Ausgangspunkt dienenden Benzol angehaftet haben, als auch während der weiteren Verarbeitung desselben durch einen Condensationsprocess aus den unzweifelhaft immer vorhandenen wasserstoffreicheren Begleitern desselben gebildet worden sein können. Bei dem hohen Grade von Vollkommenheit, welchen das Fractioniren der Theerdestillate heutzutage erreicht hat, ist jedoch die erstere Annahme im Hinblick auf den über 200° liegenden Siedepunkt des »Nachlaufes« trotz der minimalen Menge, in welcher er auftritt, wenig wahrscheinlich.

---

106. Ernst Beckmann: Zur Isomerie der Oximidoverbindungen.

[Nachtrag zur vorigen Mittheilung [2]).]

(Eingegangen am 27. Februar.)

Vor wenigen Tagen habe ich über Versuche berichtet, denen zufolge der Benzyläther des β-Benzaldoxims bei der hydrolytischen Spaltung mit Salzsäure neben Benzaldehyd ein als β-Verbindung bezeichnetes Benzylhydroxylamin-Chlorhydrat liefert, welches von dem bekannten in analoger Reaction aus Acetoxim-Benzyläther gewonnenen Isomeren, der nunmehrigen α-Verbindung, unzweifelhaft verschieden ist.

Man durfte vermuthen, dass α-Benzaldoxim, welches aus der betreffenden Carbonylverbindung durch Behandeln mit freiem Hydroxylamin unter denselben Bedingungen wie Acetoxim entsteht, bei der Benzylirung und folgenden Spaltung zu einem identischen Benzylhydroxylaminsalz führen würde. Nachdem die Richtigkeit dieser Annahme bereits durch die bekanntgegebenen Versuche sehr wahrscheinlich gemacht ist, bin ich nunmehr im Stande, dieselben vollkommen sicher zu stellen.

---

[1]) Dingl. polytechn. Journ. 228, 180.

[2]) Vergl. diese Berichte XXII, 429.

Wie mitgetheilt, wird β-Benzaldoximbenzyläther durch concentrirte wässerige Salzsäure bei gelindem Erwärmen nur in das Chlorhydrat verwandelt, unter Anwendung höherer Temperatur aber ziemlich glatt in Benzaldehyd und salzsaures β-Benzylhydroxylamin zerlegt.

Wesentlich anders verhält sich der α-Benzaldoximbenzyläther. Auf denselben wirkt wässerige Salzsäure, worin sich die Verbindung nicht löst, nur träge ein. Alkoholisch wässerige Salzsäure giebt beim Erwärmen nur geringe Mengen Benzylhydroxylaminsalz, aus welchem schon durch Erhitzen auf dem Wasserbade leicht salzsaures Hydroxylamin und Salmiak entstehen.

Zum Beispiel führte mehrstündiges Erhitzen von 10 g Benzyläther mit der doppelten Menge concentrirter wässeriger und der 8fachen Menge alkoholischer Salzsäure zu 0.4 g Salmiak und 0.13 g salzsaurem Hydroxylamin. Benzylhydroxylaminsalz war nicht mehr vorhanden.

Die weitere Veränderung des zunächst entstehenden Benzylhydroxylamins lässt sich bei genauer Einhaltung folgender Bedingungen vermeiden. 5—15 g α-Benzyläther werden mit je der fünffachen Menge concentrirter wässriger Salzsäure und einer gesättigten Lösung von Salzsäure in absolutem Alkohol versetzt. Beim Schütteln der sich erwärmenden Flüssigkeit geht der Benzyläther bald in Lösung. Nach einiger Zeit scheiden sich Krystallblätter aus, welche binnen wenigen Stunden die Flüssigkeit erfüllen. Dieselben werden durch Waschen mit Aether sofort rein erhalten und weisen sich bei der Analyse als reines salzsaures Benzylhydroxylamin aus.[1])

0.1318 g Substanz gaben 0.1189 g Chlorsilber.

Ber. für $C_7H_7NH_2O.HCl$		Gefunden
Cl	22.26	22.32 pCt.

Aus je 10 g Benzyläther gewinnt man durchschnittlich 1.5 g des reinen Chlorhydrats.

Dasselbe besteht aus silberglänzenden weichen Krystallblättchen, welche sich im Wasser wegen geringer Benetzung nicht sofort lösen; Salzsäure verringert die Löslichkeit in Wasser sehr beträchtlich. Von Alkohol wird die Substanz in der Hitze leicht, in der Kälte schwerer aufgenommen. Im Capillarrohr erhitzt, sublimirt sie ohne vorheriges Schmelzen bei 230—260°.

Von salzsaurem Hydroxylamin völlig freie Präparate reduciren Fehling'sche Lösung unter den gewöhnlichen Bedingungen (abweichend von der β-Verbindung) nicht.

Unter gleichen Umständen wie die β-Verbindung condensirt sich auch das hier erhaltene Benzylhydroxylamin leicht wieder mit Benz-

[1]) Unter gleichen Bedingungen gab Acetoximbenzyläther keine krystallinische Ausscheidung; erst bei nachträglichem Eindunsten krystallisirte salzsaures α-Benzylhydroxylamin.

aldehyd. Zweckmässig wird überschüssiges Hydroxylaminsalz verwendet, welches sich durch verdünnte Salzsäure leicht wieder entfernen lässt. Man erhält einen öligen Benzaldoximbenzyläther, welcher alle Eigenschaften des aus Benzaldoxim durch Veresterung entstehenden Präparates aufweist. Insbesondere wird die ätherische Lösung (im Gegensatz zu β-Verbindung) durch Salzsäure nicht gefällt.

Analyse:

0.2488 g Substanz gaben 15.4 ccm feuchten Stickstoff bei 18.5° und 746 mm Druck.

	Ber. für $C_6H_5CHNOC_7H_7$	Gefunden
N	6.64	7.00 pCt.

In allen beschriebenen Eigenthümlichkeiten zeigt das aus α-Benzaldoxim-Benzyläther abgespaltene salzsaure Benzylhydroxylamin volle Uebereinstimmung mit der aus Acetoxim-Benzyläther erhaltenen Verbindung und dürfte damit die Identität beider Substanzen ausser Frage gestellt sein. Die Isomerie von α- und β-Benzaldoxim beruht hiernach auf einer Verschiedenheit der darin angenommenen Oximidogruppen. Die Umlagerung von gewöhnlichem flüssigem Benzaldoxim in das feste Isomere ist als ein Uebergang der normalen oder α-Gruppe in eine daraus unter Einwirkung von Säuren leicht entstehende (wahrscheinlich structurverschiedene) β-Gruppe anzusehen. Bei der Rückbildung von flüssigem Oxim findet natürlich der umgekehrte Vorgang statt.

Gleich dem α-Benzaldoxim und seinem Benzyläther ist auch das freie α-Benzylhydroxylamin ölig-flüssig, die entsprechenden β-Verbindungen sind dagegen sämmtlich fest. Freies β-Benzylhydroxylamin krystallisirt aus Petroleumäther in Nadeln, welche bei 56—58° schmelzen.

Nachschrift.

Einem während des Druckes dieser Mittheilung an mich ergangenen freundlichen Ersuchen des Herrn Geheimrath Victor Meyer »ihm und K. Auwers das Studium der Isomerieverhältnisse der Benziloxime, zumal der Benzyläther derselben überlassen zu wollen«, werde ich gern möglichst entsprechen. Mit Rücksicht auf die von V. Meyer und K. Auwers[1]) beabsichtigte Untersuchung der Benzyläther der Benzildioxime habe ich in meinem Bericht jegliche Angaben über Gewinnung und Eigenschaften dieser von mir rein dargestellten Verbindungen vermieden. Indessen trug ich kein Bedenken, von ganz neuen Gesichtspunkten aus, eine hydrolytische Spaltung zu versuchen.

Unter Anderem theilt mir Herr Geheimrath Victor Meyer noch die Entdeckung eines zweiten Benzilmonoxims mit. — Vor einiger

---

[1]) Diese Berichte XXI, 3529.

Zeit fand ich, dass beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Benzil mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumbicarbonat ein Benzilmonoxim erhalten wird, welches von dem beschriebenen [1]) durchaus verschieden ist. Aus Lösungen in Alkohol, Aether, Ligroïn scheidet sich die Substanz zunächst ölig ab, erstarrt aber allmählich vollkommen zu Krystallnadeln. Lose, weisse Krystalle werden leicht aus Benzol erhalten. Dieselben schmelzen nicht ganz einheitlich bei 88°.

0.2297 g Substanz gaben 12.45 ccm feuchten Stickstoff bei 7.5° und 751.5 mm Druck.

Ber. für $C_{14}H_{11}NO_2$	Gefunden
N 6.22	6.49 pCt.

Beim Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung entsteht zunächst keine Fällung, erst nach einer Zeit bilden sich reichlich weisse Krystallnadeln. Bei der Behandlung mit kohlensaurem Natron wird daraus das Oxim anscheinend nicht wesentlich verändert zurückerhalten. Der Schmelzpunkt ist um 5—10° erhöht aber auch jetzt nicht ganz einheitlich.

Das frühere aus Benzil und Desoxybenzoïn dargestellte Monoxim krystallisirt sehr leicht in farblosen Blättchen, welche bei 134—135° schmelzen. Von einer Weiteruntersuchung auch dieser Verhältnisse sehe ich einstweilen ab.

Leipzig, zweites chemisches Laboratorium.

---

107. H. Kiliani und C. Scheibler: Studien über den Quercit.

(Vorgetragen von C. Scheibler in der Sitzung vom 25. Februar.)

Der Quercit, welchem die empirische Formel $C_6H_{12}O_5$ zukommt, ist nach Homann [2]) ein fünfsäuriger Alkohol; Prunier [3]) bestätigte dies, fand aber ausserdem, dass man bei der Reduction desselben durch concentrirte Jodwasserstoffsäure vorwiegend aromatische Verbindungen (insbesondere Benzol) erhält, und Kanonnikow [4]) giebt

---

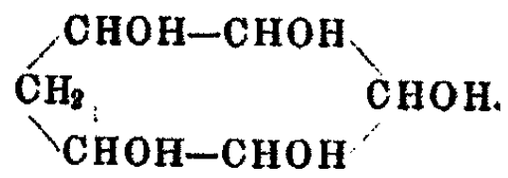
[1]) M. Wittenberg und V. Meyer, diese Berichte XVI, 503.
V. Meyer und L. Oelkers, diese Berichte XXI, 1304.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 190, 282.

[3]) Ann. chim. phys. V, 15, 1.

[4]) Beilstein, Handbuch, II. Aufl., 1, 284.

ihm hiernach sowie unter Berücksichtigung des Molecularbrechungsvermögens die Constitutionsformel:



Demnach wäre der Quercit der nächste Verwandte des Inosits, und man durfte hoffen, durch Oxydation des ersteren zu ähnlichen Producten zu gelangen, wie sie Maquenne [1]) aus letzterem gewonnen hat. Diese Erwägung hat uns veranlasst, eine neue Untersuchung des Quercits zu beginnen.

Uebergiesst man feingepulverten Quercit in Portionen von je 5 g mit der dreifachen Gewichtsmenge Salpetersäure vom spec. Gew. 1.39 und lässt die Mischung in einem Gefässe mit Wasser von ca. 20° C. stehen, so beginnt nach 1—2 Stunden eine langsame Oxydation, welche etwa 12 Stunden andauert; man steigert dann die Temperatur allmählich auf 30° und erhält auf dieser bis zum Aufhören der Gasentwicklung (36—48 Stunden), wobei sich ein weisses Krystallpulver abscheidet. Man verdünnt schliesslich mit dem gleichen Volumen Wasser, filtrirt und wäscht das Pulver mit kaltem Wasser aus; nach dem Trocknen über Schwefelsäure beträgt die Menge desselben regelmässig 5—6 pCt. vom Gewichte des Ausgangsmaterials. Dieses in kaltem Wasser äusserst schwer lösliche Oxydationsproduct wird unter Einhaltung obiger Bedingungen immer, auch aus dem durch häufiges Umkrystallisiren auf das Sorgfältigste gereinigten Quercit gewonnen: Es ist nichts anderes als Schleimsäure. Die Elementaranalyse der rohen, bei 215° unter Zersetzung schmelzenden Säure lieferte zwar Zahlen, welche nur annähernd zur Formel $C_6H_{10}O_8$ stimmen (gef. 33.07 pCt. Kohlenstoff und 4.93 pCt. Wasserstoff, ber. 34.29 pCt. Kohlenstoff und 4.80 pCt. Wasserstoff); jeder Zweifel an der Identität wurde aber beseitigt durch die Untersuchung des neutralen Natriumsalzes der Säure. Uebergiesst man diese mit Wasser und setzt verdünnte Natronlauge hinzu bis zur vollständigen Neutralisation, so erfolgt zuerst Lösung, dann aber beginnt rasch die Ausscheidung von kleinen Krystallen (gut ausgebildete farblose Prismen), ganz ebenso wie man dies bei gleicher Behandlung der aus Milchzucker dargestellten Schleimsäure beobachten kann.

I. 0.1874 g trocken gepresstes Salz verloren in ½ Stunde bei 100° 0.0384 g oder 20.49 pCt. Wasser.

II. 0.5885 g gewöhnliches schleimsaures Natrium verloren ebenso 0.1206 g oder 20.49 pCt. Wasser.

---

[1]) Ann. chim. phys. VI, 12, 1.

III. 0.1475 g bei 100° getrocknetes Salz aus Quercit lieferten 0.0662 g Chlornatrium entsprechend 17.69 pCt. Natrium.

IV. 0.4619 g schleimsaures Natrium ergaben ebenso 0.2069 g Chlornatrium entsprechend 17.64 pCt. Natrium.

Für einen Verlust von 8 Molekülen Wasser aus $2C_6H_8O_8Na_2 + 9H_2O$ würden sich berechnen 21.49 pCt., und die Formel $2C_6H_8O_8Na_2 + H_2O$ verlangt einen Natriumgehalt von 17.49 pCt.

Die von der Schleimsäure abfiltrirte farblose, salpetersäurehaltige Flüssigkeit wurde in der Kälte mit kohlensaurem Kalk versetzt, zunächst bis zum Aufhören des Aufbrausens, schliesslich mit einem Ueberschusse und mit diesem unter fleissigem Umschütteln 24 Stunden stehen gelassen, wodurch endlich vollständige Neutralisation erreicht wurde, gleichzeitig färbte sich aber die Lösung nach und nach tief dunkelroth. Nun wurde filtrirt, das Filtrat mit 96 procentigem Alkohol vermischt, bis kein Niederschlag mehr entstand, dieser mit Alkohol gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Schüttelt man jetzt das Gemenge der so erhaltenen Kalksalze mit der 20fachen Gewichtsmenge kalten Wassers, so bleibt eine erhebliche Menge flockiger, dunkelgefärbter Masse ungelöst, während man aus der entstehenden hellrothen, durch Schütteln mit Thierkohle aber leicht zu entfärbenden Lösung nach der Filtration durch abermaligen Zusatz von viel absolutem Alkohol einen nahezu weissen Niederschlag erhält. Dieser wird mit Alkohol ausgewaschen, wieder getrocknet und hierauf mit der äquivalenten Menge Kaliumcarbonat zuerst bei Zimmertemperatur digerirt, schliesslich aber gekocht. Die stark concentrirte Kaliumsalzlösung liefert nach kurzem Stehen im kalten Raume eine Krystallisation, welche man durch wiederholtes Umkrystallisiren, zuletzt unter Anwendung von Thierkohle, reinigt. Dieselbe besteht aus neutralem trihydroxyglutarsaurem Kalium.

0.1624 g schwefelsäuretrockenes Salz lieferten 0.0944 g Chlorkalium.

	Ber. für $C_5H_6O_7K_2$	Gefunden
K	30.47	30.48 pCt.

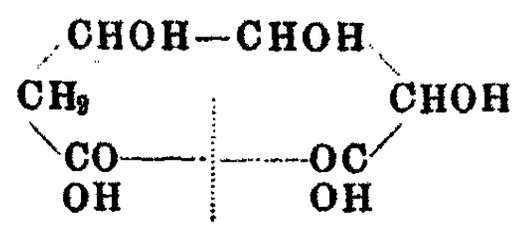
Nach freundlicher Mittheilung des Hrn. Prof. Haushofer ist das Salz identisch mit dem früher aus Arabinose [1]) gewonnenen Präparate.

Die Quantität der gebildeten Trihydroxyglutarsäure ist ebenso wie jene der Schleimsäure sehr gering; die Hauptmenge des Quercits wird bei der Oxydation in ziemlich unerquickliche, namentlich beim Erwärmen äusserst leicht zersetzbare Producte verwandelt, welche in in ihrem Verhalten sehr an die entsprechenden Derivate der Sorbinose und Lävulose erinnern. Verbindungen der aromatischen Reihe konnten bisher auch bei abgeänderter Oxydations- oder Untersuchungs-Methode

[1]) Diese Berichte XXI, 3006.

nicht aufgefunden werden. Wir setzen die bezüglichen Versuche übrigens fort, zum Theil unter Benutzung anderer Oxydationsmittel.

Die beschriebenen Resultate gestatten natürlich noch keine bestimmte Schlussfolgerung betreffs der Constitution des Quercits, immerhin aber erscheint die Entstehung von Schleimsäure schwer vereinbar mit der Formel Kanonnikow's. Wird nämlich ein Körper, wie ihn diese Formel darstellt, von einem Oxydationsmittel angegriffen, so dürfte jedenfalls der erste Vorgang die Umwandlung eines oder zweier CHOH in CO sein, worauf bei weiterer Sauerstoffzufuhr, wenn gleichzeitig eine zweibasische Säure mit 6 Kohlenstoffatomen sich bilden soll, Spaltung des Ringes erfolgen müsste, z. B. in folgendem Sinne:



d. h. man würde eine Trihydroxyadipinsäure erhalten.

Die Auffindung der Trihydroxyglutarsäure dagegen ist in anderem Sinne bemerkenswerth: es erscheint nämlich sehr auffällig, dass Arabinose, Sorbinose und Quercit die nämliche Säure mit 5 Kohlenstoffatomen liefern.

Zum Schlusse mögen noch einige Versuche erwähnt werden, zu welchen wir durch die Angabe Rayman's [1]) veranlasst wurden, dass der Quercit mit Jod und Kalilauge in auffallend starkem Maasse die Jodoformreaction gebe. Letzteres ist, wie wir uns überzeugt haben, allerdings der Fall. Wir haben deshalb den Quercit einerseits mit concentrirter Kalilauge bei 100° im Einschmelzrohr, andererseits mit Silberoxyd in verdünnter wässeriger Lösung bei 50° behandelt, in der Erwartung, entweder im ersteren Falle Milchsäure oder im zweiten Essigsäure zu bekommen. Beide Reagentien greifen zwar unter diesen Bedingungen den Quercit an, es konnte jedoch keine der genannten Säuren nachgewiesen werden.

---

[1]) Bull. soc. chim. II, 47, 668.

108. H. Kiliani: Oxydation der Galactosecarbonsäure.

(Eingegangen am 27. Februar.)

Frühere Untersuchungen [1]) haben ergeben, dass sowohl die Dextrose- als auch die Galactose-Carbonsäure normale Hexahydroxyheptylsäuren sind und dass sich dieselben in Bezug auf ihre Eigenschaften zu einander verhalten wie die Gluconsäure zur Galactonsäure. Es schien mir nun von Interesse, zu untersuchen, ob auch die Oxydationsproducte jener Säuren sich in ähnlicher Weise von einander unterscheiden wie die Zuckersäure von der Schleimsäure. Das Oxydationsproduct der Dextrosecarbonsäure, die normale Pentahydroxypimelinsäure, wurde schon beschrieben [2]); Darstellung und Eigenschaften der aus Galactosecarbonsäure gewinnbaren zweibasischen Säure sollen dagegen den Inhalt der folgenden Mittheilung bilden.

Die Darstellung der hierzu als Ausgangsmaterial nöthigen Galactosecarbonsäure wurde anfangs nach dem seinerzeit angegebenen Verfahren versucht; dabei zeigte sich jedoch, dass dieses sich zur Darstellung grösserer Mengen der Säure sehr wenig eignet. Aus der im Vacuum zu verdunstenden Lösung der rohen Säure krystallisirt nämlich von letzterer nur ein relativ kleiner Procentsatz aus, die Hauptmenge bleibt in der schmierigen Mutterlauge, so dass ich mich gezwungen sah, vor Allem jene Darstellungsmethode in entsprechender Weise abzuändern. Die bezüglichen Versuche haben zur Ausarbeitung des nachstehenden Verfahrens geführt.

Man stellt sich vorerst eine kleine Quantität der reinen Säure genau nach meiner älteren Vorschrift dar und verwandelt dieselbe durch Kochen mit Bleicarbonat in das Bleisalz, welches im reinen Zustande äusserst leicht in weissen, aus sehr feinen Nadeln zusammengesetzten Warzen krystallisirt und überdies in heissem Wasser bedeutend leichter löslich als in kaltem, zum Umkrystallisiren also vortrefflich geeignet ist [3]). Sodann wird die Hauptmenge der durch Aufeinanderwirkung von Galactose und Blausäure erhaltenen Mischung ohne vorherige Abscheidung des Amids durch Kalkhydrat [4]) zersetzt, das Ammoniak verjagt, der Kalk durch Oxalsäure in der Kälte gefällt, das Filtrat mit kohlensaurem Blei anhaltend gekocht, hierauf ziemlich stark concentrirt und endlich eine kleine Menge des reinen

---

[1]) Diese Berichte XIX, 1128; XXI, 915.

[2]) Ebenda XIX, 1916.

[3]) Das lufttrockene Salz enthält 1 Mol. Wasser; gef. 2.81 pCt. Wasser und 30.38 pCt. Blei, ber. für $(C_7H_{13}O_8)_2Pb + H_2O$ 2.67 pCt. Wasser und 30.60 pCt. Blei.

[4]) Die directe Zerlegung mittelst Bleioxyd lieferte sehr ungünstige Resultate.

Bleisalzes eingerührt. Nach 1—2 Tagen erhält man eine reichliche Krystallisation, welche man durch Absaugen, Trockenpressen, Auflösen in der vierfachen Gewichtsmenge kochenden Wassers und Wiederholung dieser Operationen zuletzt unter Anwendung von etwas Thierkohle ohne Schwierigkeit reinigen kann. Behufs Gewinnung der freien Säure wird das reine Salz mit der fünffachen Gewichtsmenge Wasser übergossen und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Will man lactonfreie Galactosecarbonsäure, so muss die Verdunstung des Filtrates im Vacuum über Aetzkali bezw. Schwefelsäure erfolgen; für die Oxydationsversuche, bei welchen ein Lactongehalt gleichgültig war, genügte es, die farblose Lösung auf dem Wasserbade zu verdampfen und den verbleibenden, bei mehrtägigem Stehen theilweise krystallisirenden Syrup im Vacuum über Schwefelsäure zu trocknen.

Digerirt man das so gewonnene Gemisch von Galactosecarbonsäure und deren Lacton mit der anderthalbfachen Menge Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1.2 im Wasserbade bei 50°, so beobachtet man nach einigen Stunden lebhafte Oxydation; diese dauert etwa 24 Stunden, dann verdampft man auf dem Wasserbade bei mässiger Temperatur und unter fortwährendem Umrühren, fügt zu dem erhaltenen Syrup etwas Wasser und erhitzt wieder, bis schliesslich alle Salpetersäure verjagt ist. Der Rückstand wird in Wasser gelöst, die gebildete Oxalsäure durch kohlensauren Kalk möglichst genau gefällt, das Filtrat mit Kalilauge neutralisirt, zum Syrup verdampft und dieser mit Essigsäure stark übersättigt. Bei fleissigem Umrühren erstarrt die Mischung innerhalb 12—24 Stunden zu einem Krystallbrei, bestehend aus dem sauren Kalisalze der gesuchten Säure, welche ich — zum Unterschiede von der Pentahydroxypimelinsäure und wegen ihrer Beziehungen zur Galactonsäure — Carboxygalactonsäure nennen will. Jenes Salz ist durch Umkrystallisiren sehr leicht zu reinigen — im äussersten Falle unter Benutzung von Thierkohle; es scheidet sich in hübschen, seidenglänzenden, zu Warzen vereinigten Nadeln ab; es bildet zwar leicht übersättigte Lösungen, solche können aber durch kräftiges Reiben der Gefässwände oder durch Zusatz von etwas Alkohol rasch zum Erstarren gebracht werden. Das lufttrockene Salz hat die Formel $2C_7H_{11}O_9K + 3H_2O$.

I. 0.1002 g verloren bei 100° 0.009 g Wasser.
II. 0.2223 g ebenso 0.0202 g Wasser.
III. 0.1287 g lieferten 0.0312 g Chlorkalium.

	Berechnet	Gefunden	
H_2O	8.85	8.98	9.08 pCt.
K	12.78	12.66	— »

Aus dem völlig reinen sauren Kaliumsalze, aber auch nur aus solchem, kann man hierauf mit Leichtigkeit das reine Cadmiumsalz

darstellen, indem ersteres mit Kalilauge genau neutralisirt und die Lösung gerade soweit verdünnt wird, dass beim Zusatze von Cadmiumnitrat nicht momentan ein bleibender Niederschlag entsteht. Nach Zugabe einer genügenden Menge von dem oben genannten Reagens fällt dann im Verlaufe von einigen Stunden das Cadmiumsalz der Carboxygalactonsäure in weissen, aus feinen Nadeln zusammengesetzten und zu Krusten vereinigten Wärzchen aus [1]). Dasselbe lässt sich mit kaltem Wasser auswaschen; es enthält im lufttrockenen Zustande zwei Moleküle Krystallwasser.

I. 0.4113 g verloren bei 100° 0.0402 g Wasser.

II. 0.3718 g bei 100° getrocknetes Salz ergaben 0.1538 g Schwefelcadmium.

Ber. für $C_7H_{10}O_9Cd + 2H_2O$		Gefunden
H_2O	9.36	9.77 pCt.

Ber. für $C_7H_{10}O_9Cd$		Gefunden
Cd	31.94	32.11 pCt.

Durch Zerlegung dieses Cadmiumsalzes mittelst Schwefelwasserstoff und Verdunstenlassen der filtrirten Lösung im Vacuum über Aetzkali gewann ich schliesslich die freie Carboxygalactonsäure in Form von mikroskopischen, sehr scharf ausgebildeten, tafelförmigen Prismen. Dieselben sind zwar in kaltem Wasser schwer, aber doch bedeutend leichter löslich als die Schleimsäure; sie beginnen bei 168° zusammenzusintern und schmelzen bei 171° unter äusserst lebhaftem Aufschäumen, wobei ein farbloser, amorpher Rückstand verbleibt. Die Säure reagirt nicht auf alkalische Kupferlösung, die Analyse führt zur Formel $C_7H_{12}O_9$.

0.141 g über Schwefelsäure getrocknete Substanz lieferten 0.1808 g Kohlensäure und 0.0664 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	35.00	34.96 pCt.
H	5.00	5.17 »

Die neutralen Salze des Kaliums und Natriums konnten bisher nicht zum Krystallisiren gebracht werden; ein Zusatz von Essigsäure bewirkt auch beim neutralen Natriumsalze — freilich nur in sehr concentrirter Lösung — die Abscheidung des sauren Salzes (harte weisse Warzen).

Vermischt man die Lösung eines neutralen Alkalisalzes mit Chlorbaryum unter ähnlichen Bedingungen, wie dies beim Cadmiumsalze beschrieben wurde, so bilden sich innerhalb einiger Stunden

[1]) Unreines Kaliumsalz liefert nur flockige, nicht auswaschbare Niederschläge.

glänzende, aus feinen Prismen oder Nadeln zusammengesetzte Warzen des neutralen Baryumsalzes ($C_7H_{10}O_9Ba + 3H_2O$).

0.1433 g über Schwefelsäure getrocknetes Salz ergaben 0.0658 g kohlensaures Baryum.

	Berechnet	Gefunden
Ba	31.93	31.89 pCt.

Die weitere Untersuchung der Carboxygalactonsäure, insbesondere bezüglich ihres Verhaltens beim Erhitzen auf Schmelztemperatur, soll alsbald durchgeführt werden.

München, im Februar 1889.

---

109. H. Kiliani: Weiterer Beitrag zur Kenntniss der Metazuckersäure.

(Eingegangen am 27. Februar.)

Maquenne[1]) hat beobachtet, dass das Diphenylhydrazid der gewöhnlichen Zuckersäure denselben Schmelzpunkt besitzt wie jenes der Metazuckersäure[2]), und dass es ebenso wie letzteres nahezu unlöslich ist in Wasser, Alkohol und Aether. Derselbe hatte die Güte, mir eine Probe seines Präparates zu übersenden, und ich habe mich überzeugt, dass — namentlich wegen des Mangels einer ausgeprägten Krystallform — die beiden Verbindungen thatsächlich kaum von einander unterschieden werden können.

Sehr scharf und charakteristisch unterscheiden sich dagegen wieder die Diacetylderivate der beiden Säuren bezw. ihrer Lactone.

Vermischt man 2 g im Vacuum über Schwefelsäure getrocknetes, also krystallwasserfreies Doppellacton der Metazuckersäure mit 3 g Essigsäureanhydrid und giebt dann mittelst einer Pipette 3 Tropfen reiner concentrirter Schwefelsäure hinzu, so löst sich das Doppellacton zunächst unter starker Erwärmung auf, nach wenigen Secunden erstarrt aber das Ganze zu einem Krystallbrei. Man verdünnt mit dem 10fachen Volumen Wasser, wäscht die Krystalle mit kaltem Wasser aus und trocknet sie über Schwefelsäure. Sie schmelzen bei 155°

---

[1]) Bull. soc. chim. 1887, 48, 719.

[2]) Diese Berichte XX, 2713.

und erweisen sich durch die Analyse als Doppellacton der Diacetylmetazuckersäure:

0.3552 g Substanz lieferten 0.6085 g Kohlensäure und 0.1269 g Wasser.

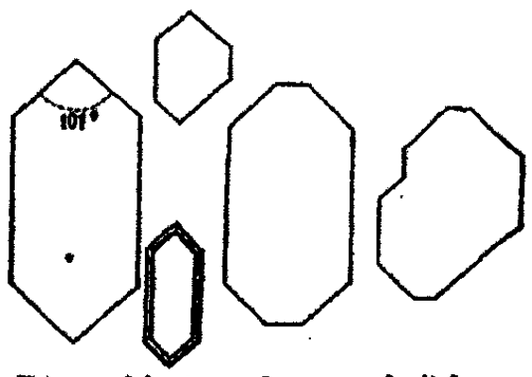
	Ber. für $C_6H_4O_6(C_2H_3O)_2$	Gefunden
C	46.51	46.34 pCt.
H	3.87	3.97 »

Dasselbe löst sich leicht in heissem Eisessig und scheidet sich beim langsamen Erkalten in kleinen, sehr scharf ausgebildeten Prismen ab. Auf dem gleichen Wege kann man auch das analoge Derivat der gewöhnlichen Zuckersäure, welches nach Maquenne erst bei 188° schmilzt, gut krystallisirt erhalten, und Hr. Prof. Haushofer hatte die Güte, beide Präparate krystallographisch zu untersuchen:

Prismatische Krystalle des rhombischen oder monoklinen Systems; am Prismenende zwei domatische Flächen, die einen Winkel von ca. 90° bilden; ausgezeichnet hemimorph (oder hemiedrisch, wie Bittersalz) ausgebildet. Ebene der optischen Axen normal zur Prismenaxe; auf den breiten Längsflächen kommt im convergenten polarisirten Lichte das Interferenzbild einer optischen Axe in excentrischer Stellung zur Erscheinung und zwar in der Art, dass wenn der Winkel von 90° zur rechten liegt, das Axenbild am oberen Rande der Prismenkante sichtbar ist.

Diacetylderivat der Metazuckersäure.

Scharf ausgebildete dünne Täfelchen des rhombischen Systems; am Ende ein Winkel von 101° gemessen. Ebene der optischen Axen halbirt den Winkel von 101°, liegt also parallel der vorherrschenden Längsaxe.



Diacetylderivat der gewöhnlichen Zuckersäure.

Ueber die Verschiedenheit beider Körper kann also kein Zweifel bestehen.

110. L. Claisen und O. Manasse: Ueber die Ueberführung von Ketonen in Nitrosoketone. II.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 27. Februar.)

Wie früher[1]) mitgetheilt wurde, können Nitrosoketone statt nach dem V. Meyer'schen Verfahren (aus den Nitrosoacetessigäthern) einfacher und directer aus den Ketonen selbst erhalten werden, indem man letztere bei Gegenwart von Natriumäthylat oder von Salzsäure mit Amylnitrit behandelt. So entsteht aus Acetophenon, alkoholischem Natriumäthylat und Amylnitrit das Isonitrosoacetophenon:

$$C_6H_5 . CO . CH_3 + NO . OC_5H_{11} + C_2H_5 . ONa$$
$$= C_6H_5 . CO . CH : NONa + C_5H_{11}OH + C_2H_5OH$$

und in gleicher Weise kann aus Aceton, Amylnitrit und Salzsäure Isonitrosoaceton erhalten werden, welches sich durch seine Alkalilöslichkeit leicht von dem beigemengten Amylalkohol trennen lässt:

$$CH_3 . CO . CH_3 + NO . OC_5H_{11}$$
$$= CH_3 . CO . CH : NOH + C_5H_{11} . OH.$$

Aceton giebt mit Amylnitrit und Natriumäthylat nur geringe Mengen von Nitrosoaceton; beim nachherigen Ansäuern des Gemisches tritt starker Blausäuregeruch auf, und es scheint demnach, dass der grösste Theil des entstehenden Nitrosoketons weiter zersetzt wird. Umgekehrt liefert Acetophenon mit Amylnitrit und etwas Salzsäure nur wenig Nitrosoacetophenon; beim Einleiten von Salzsäuregas scheint zwar völlige Umsetzung einzutreten, aber die Reaction complicirt sich durch das Auftreten chlorhaltiger Producte, wie solche nach Sandmeyer's Angaben[2]) auch bei der entsprechenden Behandlung des Acetons gebildet werden.

Um festzustellen, welche der beiden Methoden sich im Allgemeinen als die brauchbarere erweisen würde, haben wir noch einige weitere Ketone der Nitrosirung unterzogen und gefunden, dass bald das eine bald das andere Verfahren den Vorzug verdient. Die Nitrosirung des Diäthylketons und des Benzalacetons gelingt ungleich besser mit Amylnitrit und Salzsäure, wohingegen Nitrosomesityloxyd nur mittelst Amylnitrit und Natriumäthylat erhalten wurde. Methylpropylketon und Phenyläthylketon können nach beiden Methoden nitrosirt werden, doch ergab die Behandlung mit Amylnitrit und Salzsäure auch hier erheblich bessere Ausbeuten als das andere Verfahren.

---

[1]) Diese Berichte XX, 656, 2194.
[2]) Diese Berichte XX, 639.

Zur Darstellung der Nitrosoketone mittelst Amylnitrit und Salzsäure verfährt man am besten in der Weise, dass man zu dem Keton erst etwas Amylnitrit, dann ein wenig Salzsäure zufügt und wartet, bis die Reaction eingetreten und die gelbe bis gelbbraune Färbung verschwunden ist. Alsdann giebt man unter Abkühlung die berechnete Menge Amylnitrit langsam und allmählich zu, indem man bis zum neuen Zusatz das Wiederverschwinden der gelben Färbung abwartet. Nach einigem Stehen wird das gebildete Nitrosoketon mit verdünnter Natronlauge extrahirt und die gelbe alkalische Lösung zur völligen Entfernung des Amylalkohols mit Aether ausgeschüttelt. Das Nitrosoketon wird sodann durch Essigsäure oder sehr verdünnte Salzsäure in Freiheit gesetzt, mit Aether aufgenommen und bleibt nach dem Verdunsten desselben in fast reinem Zustande zurück. Beim Benzalaceton und Propiophenon war es nicht einmal nöthig, die gebildeten Nitrosoverbindungen dem Reactionsgemisch durch Natronlauge zu entziehen: es genügte der Zusatz von überschüssigem Ligroïn, um die Nitrosoketone fast vollständig auszufällen.

Die Ausbeute ist ziemlich wechselnd: in manchen Fällen wurden 30—40 pCt., in anderen bis zu 70 pCt. der berechneten Menge von Nitrosoketon erhalten.

Wesentlich bei diesem Verfahren ist, dass niemals ein Ueberschuss von Amylnitrit während der Reaction vorhanden ist, da durch einen solchen die Nitrosoketone leicht weiter zersetzt werden. Schon früher[1]) wurde mitgetheilt, dass Nitrosoäthylphenylketon $C_6H_5 . CO . C(NOH) . CH_3$ durch Amylnitrit unter Stickoxydulentwicklung ziemlich leicht in Benzoylacetyl umgewandelt wird:

$$C_6H_5 . CO . C(NOH) . CH_3 + NO . OC_5H_{11} = C_6H_5 . CO . CO . CH_3 + C_5H_{11}OH + N_2O.$$

In gleicher Weise kann Nitrosocampher unter etwas abgeänderten Bedingungen (durch nascirende salpetrige Säure) ziemlich glatt in N_2O und Campherchinon verwandelt werden (vergl. die nächste Abhandlung). Auch Nitrosoaceton und Nitrosoacetophenon werden durch Erwärmen mit Amylnitrit unter stürmischer Gasentwicklung weiter zersetzt; doch scheint hier die Reaction in anderer Weise zu verlaufen, da es uns bisher nicht gelungen ist, die entstehenden Ketoaldehyde (Benzoylformaldehyd und Acetylformaldehyd) aus dem Reactionsproducte abzuscheiden.

Noch möchten wir bemerken, dass die Nitrosoketone, welche aus den Ketonen $R . CH_2 . CO . CH_3$ entstehen, sich wohl als isomer erweisen werden mit denjenigen, welche V. Meyer und seine Mitarbeiter

[1]) Diese Berichte XXI, 2176.

aus den alkylirten Acetessigäthern erhielten. Letztere besitzen zweifellos die Formel:

$$R.C(NOH).CO.CH_3,$$

während ersteren sehr wahrscheinlich die Constitution:

$$R.CH_2.CO.CH:NOH$$

zukommt, da, wie anderweitige Versuche gezeigt haben, die Methylgruppe sehr viel reactionsfähiger ist und ihren Wasserstoff leichter austauscht als die Methylengruppe.

Propylnitrosomethylketon, $C_3H_7.CO.CH:NOH$, bildet, aus Ligroïn umkrystallisirt, perlmutterglänzende Blättchen, welche etwas niedriger, bei 48—51°, schmelzen als die von Meyer und Züblin[1]) aus Aethylacetessigäther dargestellte und aller Wahrscheinlichkeit nach isomere Verbindung (Methylnitrosopropylketon).

	Gefunden	Ber. für $C_5H_9O.NO$
N	12.16	12.17 pCt.

Das entsprechende Osazon, aus 1 Molekül des Nitrosoketons mit 2 Molekülen Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung dargestellt, bildet gelbliche bei 162—163° schmelzende Nadeln.

	Gefunden	Ber. für $C_3H_7.C:N_2HC_6H_5$ / $CH:N_2HC_6H_5$
N	20.06	20 pCt.

Das Glyoxim des Propylnitrosomethylketons $C_3H_7.C(NOH).CH(NOH)$, schmilzt bei 168°. Es wurde aus dem Nitrosoketon mit salzsaurem Hydroxylamin in wässriger Lösung erhalten.

Nitrosodiäthylketon, $CH_3.C(NOH).CO.C_2H_5$.

Farblose glänzende Blättchen, die bei 59—62° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_9O.NO$
N	11.82	12.17 pCt.

Das Osazon, in gleicher Weise dargestellt wie dasjenige des Propylnitrosomethylketons, schmilzt bei 166—169°.

	Gefunden	Ber. für $CH_3.C:N_2HC_6H_5$ / $C_2H_5.C:N_2HC_6H_5$
N	20.15	20.00 pCt.

Glyoxim des Nitrosodiäthylketons.

Farbloses Krystallpulver, dessen Schmelzpunkt bei 170—172° liegt.

Das Nitrosodiäthylketon ist, wie die folgenden Formeln zeigen, ebenfalls isomer mit der von Meyer und Züblin dargestellten Verbindung:

$$CH_3.C(NOH).CO.CH_2.CH_3$$
$$CH_3.CO.C(NOH).CH_2.CH_3.$$

[1]) Meyer und Züblin, diese Berichte XI, 323, 695.

Andererseits ist leicht ersichtlich, dass beide Nitrosoketone in ihren Osazonen und Glyoximen übereinstimmen müssen, was in der That der Fall ist.

Das Osazon und Glyoxim des Propylnitrosomethylketons muss sich jedoch von denjenigen der beiden anderen Verbindungen unterscheiden:

	Schmp.	Osazon Schmp.	Glyoxim Schmp.
Propylnitrosomethylketon . . .	48—51°	162—163°	168°
Methylnitrosopropylketon . . .	53—55°	166—168° [1])	170° [2])
Nitrosodiäthylketon	59—62°	166—169°	170—172°

Nitrosomesityloxyd, $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C:CH.CO.CH:NOH$, wurde, wie bereits erwähnt, nur aus Mesityloxyd, Amylnitrit und alkoholischem Natriumäthylat erhalten. Es schmilzt, aus Benzol und Ligroïn umkrystallisirt, bei 102°. Der Körper bildet harte, farblose Prismen.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_9O.NO$
C	56.66	56.69 pCt.
H	7.08	7.09 »
N	11.1	11.02 »

Nitrosopropiophenon, $C_6H_5.CO.C(NOH).CH_3$, bildet, aus Alkohol und Wasser umkrystallisirt, kleine farblose Nadeln, die bei 108—110° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_9O.NO$
N	8.85	8.58 pCt.

Nitrosobenzalaceton, $C_6H_5.CH:CH.CO.CH:NOH$, krystallisirt schön aus Wasser, Benzol, Essigäther und Chloroform und schmilzt bei 143—144°.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_9O.NO$
N	8.2	8.0 pCt.

Bei längerem Stehen zersetzt sich der Körper leicht unter Blausäureentwicklung.

Das Nitrosobenzalaceton erhielten wir auch durch Condensation von gleichen Molekülen Nitrosoaceton, Benzaldehyd und alkoholfreiem Natriumäthylat.

---

[1]) Eine kleine von Hrn. Prof. v. Pechmann freundlichst überlassene Probe des aus Acetylpropionyl dargestellten Osazons schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol um ca. 5° höher als ursprünglich (161—162.5°) angegeben war (diese Berichte XXI, 1414).

[2]) Schramm, diese Berichte XVI, 181.

Das Natriumäthylat wurde in trockenem Aether suspendirt, unter Kühlung das Gemisch von Nitrosoaceton und Benzaldehyd mit etwas Aether hinzugegeben und geschüttelt. Die Masse erstarrt zu einem Brei von Natriumnitrosobenzalaceton. Aus der Lösung des Salzes in Eiswasser setzen Säuren sodann das Nitrosoketon in Freiheit.

Unsere Versuche, Aldehyde durch Amylnitrit und Natriumäthylat zu nitrosiren, haben, wie bei der Empfindlichkeit der Aldehyde gegen alkalische Agentien zu erwarten stand, bisher nur zu negativen Resultaten geführt. Indessen scheinen Nitrosirungsversuche in saurer Lösung mehr Aussicht auf Erfolg zu bieten. Der Eine von uns ist daher damit beschäftigt, die Einwirkung von Alkylnitriten auf Aldehyde bei Gegenwart saurer Agentien näher zu studiren.

---

111. L. Claisen und O. Manasse: Ueber Nitrosocampher und Campherchinon.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der königl. Academie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 27. Februar.)

Im Laufe unserer Versuche zur Nitrosirung von Ketonen (vergl. die vorige Mittheilung) schien es uns von besonderem Interesse, auch den Campher in den Bereich des Studiums zu ziehen. Unter Zugrundelegung der Kekulé'schen Ketonfomel $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}$ liess sich erwarten, dass der Wasserstoff der Methylengruppe durch die Isonitrosogruppe ersetzbar sein werde.

Nach einigen unbefriedigenden Versuchen, den Campher in saurer Lösung oder bei Gegenwart von alkoholischem Natriumäthylat zu nitrosiren, führte uns die Anwendung von alkoholfreiem Natriumäthylat in erwünschter Weise zum Ziele. Letzteres reagirt heftig auf eine Lösung von Campher in Amylnitrit, und es ist für das Gelingen der Nitrosirung nothwendig, die Reaction durch gute Kühlung zu mildern. Folgendes Verfahren hat sich durch seine befriedigenden Resultate bewährt: 152 g Campher werden in 117 g Amylnitrit und 50 ccm Aether gelöst. Die gekühlte Flüssigkeit giebt man sodann auf einmal zu dem in einem Kolben befindlichen Gemisch von 70 g gepulvertem Natriumäthylat und etwa 75 ccm Aether. Durch tüchtiges Schütteln in einer Kältemischung sorgt man für feine Vertheilung des Natrium-

äthylats bei möglichst niedriger Temperatur. Nach etwa einer halben Stunde hat die Masse eine rothbraune Färbung angenommen, und man lässt dieselbe jetzt einige Zeit in der Kälte stehen. Zur weiteren Verarbeitung wird der gebildete Natriumnitrosocampher dem gelatinösen Reactionsproducte durch kaltes Wasser entzogen und durch tüchtiges Ausschütteln mit Aether gereinigt. Aus der klaren rothbraunen Lösung dieses Natriumsalzes scheidet man den freien Nitrosocampher am besten durch Essigsäure ab. Die Reaction vollzieht sich nach der Gleichung:

$$C_8H_{14}<\begin{matrix}CH_2\\ \cdot\\ CO\end{matrix} + NO.OC_5H_{11} + C_2H_5.ONa = C_8H_{14}<\begin{matrix}C:NONa\\ \cdot\\ CO\end{matrix} + C_5H_{11}OH + C_2H_5OH.$$

Die Ausbeute beträgt etwas mehr als ein Drittel des angewandten Camphers. (Aus 152 g Campher wurden durchschnittlich 55 g Nitrosocampher erhalten). Das Rohproduct besitzt fast immer einen eigenthümlichen terpenartigen Geruch, den man durch Lösen des Körpers in Eisessig und Ausfällen mit Wasser entfernen kann.

Der Nitrosocampher ist leicht löslich in Methyl- und Aethylalkohol, in Aether und Chloroform; weniger in Benzol, fast garnicht in Ligroïn. Er krystallisirt gut aus Benzol, aus Benzol und Ligroïn, aus Alkohol und Wasser, aus essigsäurehaltigem Wasser, auch aus viel Wasser allein. Das reine Product schmilzt bei 153—154°. Die Analyse ergab mit der Formel $C_{10}H_{15}O.NO$ genügend übereinstimmende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{15}O.NO$
C	66.07	66.29 pCt.
H	8.68	8.29 »
N	7.94	7.74 »

Campherorthochinon.

Durch Behandeln mit Amylnitrit kann man, wie bereits erwähnt wurde, Nitrosoketone R.CO.C(NOH).R in 1-2-Diketone überführen. Die Anwendung dieser Reaction auf den Nitrosocampher ergab bis jetzt keine positiven Resultate, hingegen erwies sich in diesem Falle die nascirende salpetrige Säure als ein zweckmässiges Mittel, die Oximidogruppe durch Sauerstoff zu ersetzen.

Löst man Nitrosocampher in Eisessig und giebt allmählich eine concentrirte wässrige Lösung von 1—1½ Mol. Natriumnitrit hinzu, so erwärmt sich die Flüssigkeit stark, und der Nitrosocampher geht unter stürmischer Stickoxydulentwicklung in das Campherchinon über:

$$C_8H_{14}<\begin{matrix}C:NO\cdot H\\ \cdot\\ CO\end{matrix} + NO.OH = C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\ \cdot\\ CO\end{matrix} + N_2O + H_2O.$$

Verdünnt man nach Beendigung der Reaction die dunkelgelbe essigsaure Lösung mit Wasser, so fällt das Chinon als schön gelbes krystallinisches Product nieder.

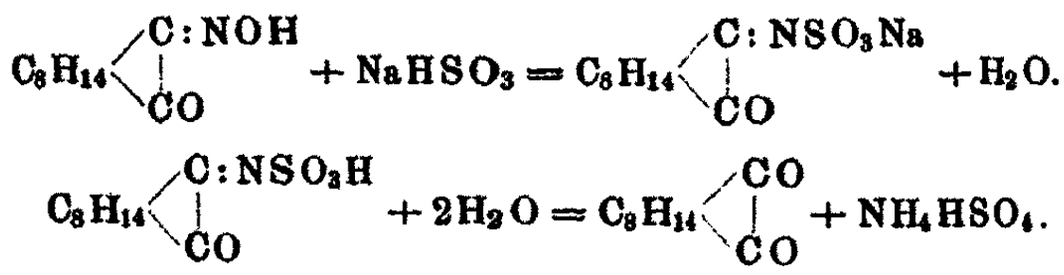
Das Campherchinon erinnert in seinen physikalischen Eigenschaften theils an die 1-2-Diketone, theils an die aromatischen Chinone. Es besitzt, namentlich in heisser wässriger Lösung, einen eigenthümlich süsslichen Geruch. Es ist mit Wasserdämpfen flüchtig; während sein Schmelzpunkt bei 198° liegt, sublimirt es schon bei einer Temperatur von 50—60° in schönen, goldgelben, glänzenden Nadeln. Das Chinon ist in Aether leicht löslich, in kaltem Alkohol wenig, in kaltem Wasser sehr wenig; ziemlich leicht löslich dagegen sowohl in heissem Alkohol wie in viel kochendem Wasser.

Es krystallisirt schön aus Alkohol, aus Alkohol und Wasser, auch aus Wasser allein. Die Analysen ergaben folgende Werthe:

	Gefunden		Ber. für $C_{10}H_{14}O_2$
C	72.01	72.11	72.29 pCt.
H	9.06	8.77	8.43 »

Wir haben den Nitrosocampher auch nach der von v. Pechmann angegebenen und uns zur Benutzung in diesem Falle freundlichst überlassenen Methode [1]) der Einwirkung von Natriumbisulfit unterworfen und uns überzeugt, dass auf diesem Wege der Nitrosocampher ebenfalls glatt in das Chinon überführbar ist.

Löst man Nitrosocampher in viel Bisulfit (etwa 5 g in 50 cm) und kocht die klare, von geringen Rückständen filtrirte Flüssigkeit mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure, so zeigt die bald eintretende Gelbfärbung die Bildung des Chinons an. Nach einiger Zeit scheidet sich dasselbe in reichlichen Mengen krystallinisch ab. Der Reactionsverlauf ist zweifellos folgender:



Die Anwendung dieser Methode lieferte durchschnittlich eine um 10—20 pCt. geringere Ausbeute als das Salpetrigsäure-Verfahren, bei dessen geeigneter Durchführung wir 60—75 pCt. des theoretisch verlangten Chinons erhielten.

Ueber Reactionen und Umwandlungsproducte des Campherchinons hoffen wir bald berichten zu können; namentlich über die Einwirkung von Alkalien, wodurch es (nach bekannten Analogien) vielleicht gelingen wird, eine Carbonylgruppe abzuspalten und den Sechsring des

[1]) Diese Berichte XX, 2904.

Camphers in einen Fünfring zu verwandeln. Ferner gedenken wir auch das Verhalten der Nitrosophenole gegen Alkylnitrite resp. nascirende salpetrige Säure[1]) zu studiren, um festzustellen, ob unter solchen Bedingungen auch Chinone gebildet werden.

---

112. A. W. Bishop und L. Claisen: Ueber den Campheraldehyd (Formylcampher) $C_{10}H_{15}O.COH$.

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

(Eingegangen am 1. März.)

Fortgesetzte Untersuchungen über die Einwirkung von Natriumäthylat und Säureäthern auf Ketone haben ergeben, dass dieses synthetische Verfahren nur auf solche Ketone anwendbar ist, welche die Formel $R.CO.CH_3$ oder $R.CO.CH_2.R$ besitzen; dass es dagegen versagt bei allen Ketonen, in welchen entsprechend der Formel $R.CO.CH<^{R}_{R}$ die Carbonylgruppe mit einem secundären Alkylrest verbunden ist. So gelang es Hrn. Meyerowitz bei einer diesbezüglichen Reihe von Versuchen leicht, Diäthylketon, Phenyläthylketon und Phenylpropylketon durch Einwirkung von Ameisenäther in die entsprechenden Ketoaldehyde $R.CO.CH(R).COH$ umzuwandeln, während Phenylisopropylketon, derselben Behandlung unterzogen, keine Spur einer derartigen Verbindung ergab und seiner ganzen Menge nach unverändert wieder gewonnen werden konnte. Aehnliches wie hier für die Ketone wurde von Wislicenus[2]) für die Fettsäureäther beobachtet; während normaler Buttersäureäther sich mit Oxaläther leicht zu Oxalbuttersäureäther verbindet, konnte aus Isobuttersäureäther eine entsprechende Verbindung nicht erhalten werden. Diese Verschiedenheit erklärt sich leicht, wenn man sich alle diese Reactionen in solcher Weise verlaufend denkt, wie es in früheren Abhandlungen[3]) ausführlicher erörtert wurde; derart nämlich, dass zunächst additionelle Verbindungen von Säureäther und Natriumäthylat

---

[1]) Zu erwähnen ist, dass Jäger durch Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Lösung von Nitrosophenol das Diazophenolnitrat erhalten hat; diese Berichte VIII, 894.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 246, 337 und 339.

[3]) Diese Berichte XX, 651, 2078; XXI, 1154.

gebildet werden, welche dann in folgender Weise auf die Ketone einwirken:

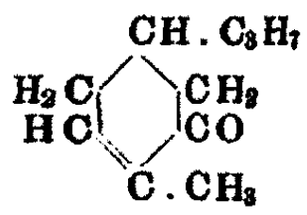
$$R.C\begin{cases}ONa\\OC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases} + H_2CH.CO.R$$
$$= R.C(ONa):CH.CO.CH_3 + 2C_2H_5.OH.$$

Eine entsprechende Umsetzung kann, wie leicht ersichtlich, wohl noch bei Ketonen mit primären Radicalen, nicht aber bei solchen mit secundären stattfinden, da zwischen

$$R.C\begin{cases}ONa\\OC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases} \quad \text{und} \quad \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!>\!CH.CO.R$$

ein Austritt von 2 Molekülen Alkohol nicht möglich ist.

Es lag nun nahe, dieses verschiedenartige Verhalten der Ketone gegen Säureäther zu benutzen, um bei Ketonen von unbekannter Constitution zu entscheiden, ob in ihnen eine mit dem Carbonyl direct verbundene Methyl- oder Methylengruppe enthalten sei. Namentlich interessirte uns in dieser Hinsicht der Campher, welcher nach seinem ganzen Verhalten und namentlich nach seiner Ueberführbarkeit in ein Oxim und Phenylhydrazid als ein Keton betrachtet werden muss. Kekulé[1]) hat bekanntlich die Constitution des Camphers durch die folgende Formel



ausgedrückt, welche mit allen Umsetzungen dieses Körpers in bestem Einklange steht und nur insofern noch weiterer Begründung bedarf, als — wie dies auch Kekulé selbst hervorhebt — die Stellung der doppelten Kohlenstoffbindung sowohl zum Carbonylsauerstoff als auch zu den beiden Seitenketten nicht mit genügender Sicherheit festgestellt ist. Um in dieser Hinsicht einen kleinen Beitrag zur Campherfrage zu liefern und festzustellen, ob in der That, wie dies die Kekulésche Formel annimmt, die Carbonylgruppe direct mit einem Methylenrest verbunden ist, haben wir den Campher der Behandlung mit Ameisenäther unterzogen und gefunden, dass hierbei leicht eine Umsetzung in folgender Weise stattfindet:

$$C_8H_{14}\begin{cases}CH_2\\|\\CO\end{cases} + COH.OC_2H_5 = C_8H_{14}\begin{cases}CH.COH\\|\\CO\end{cases} + C_2H_5.OH.$$

Die ausführlichere Beschreibung dieser Reaction einer nächsten Mittheilung vorbehaltend, möchten wir hier nur bemerken, dass die

[1]) Diese Berichte VI, 931.

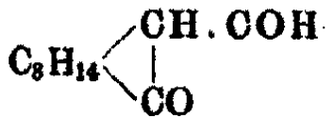
Anwendung von metallischem Natrium sich in diesem Falle zweckmässiger erwiesen hat als die von Natriumäthylat, welch' letzteres, erst bei höherer Temperatur einwirkend, einen grossen Theil des Ameisenäthers unter Kohlenoxydentwickelung zersetzt. Die Isolirung des Campheraldehyds wird sehr erleichtert dadurch, dass er wie alle entsprechend zusammengesetzten Ketoaldehyde leicht in Alkalien löslich ist und durch Ausschütteln dieser alkalischen Lösung mit Aether von allen Beimengungen, unverändert gebliebenem Campher oder durch Reduction entstandenem Borneol, getrennt werden kann. Nach Ansäuern mit Essigsäure, abermaligem Ausschütteln mit Aether und Verdunsten des letzteren hinterbleibt er als ein dickflüssiges Oel, welches bald zu einer krystallinischen, bei 76—78° schmelzenden Masse erstarrt. Die Analyse des umkrystallisirten Productes ergab folgende, mit der Formel $C_{11}H_{16}O_2$ übereinstimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	73.33	72.89 pCt.
H	8.89	8.99 »

Die Eigenschaften des Campheraldehyds entsprechen vollkommen denen der bereits bekannten Ketoaldehyde R.CO.CH(R).COH. Er ist eine ziemlich starke Säure, leicht löslich in kaustischen Alkalien, weniger leicht (aber doch auch merklich) in Alkalicarbonaten. Mit concentrirter Kupferacetatlösung liefert er nach einigem Stehen ein hellgrünes, schön krystallinisches Kupfersalz, $(C_{11}H_{15}O_2)_2Cu$, welches in Wasser nur wenig, in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich ist; ähnliche Eigenschaften besitzt das Zinksalz, welches sich auf Zufügen von Zinkacetat zu der alkoholischen Lösung des Aldehyds als weisser Niederschlag abscheidet. Eisenchlorid bewirkt in der alkoholischen Lösung des Aldehyds eine prachtvolle Dunkelviolettfärbung, etwas blaustichiger als die einer concentrirten Kaliumpermanganatlösung. Mit Anilin verbindet sich der Campheraldehyd schon bei gewöhnlicher Temperatur zu einem schön krystallisirenden, farblosen Anilid, welches bei 153° schmilzt und sich bei der Analyse als die erwartete Verbindung $C_{10}H_{15}O.CH:N.C_6H_5$ zu erkennen gab:

	Berechnet für $C_{17}H_{21}ON$	Gefunden
C	80.00	80.11 pCt.
H	8.24	8.46 »
N	5.49	6.00 »

Gerade die sauren Eigenschaften des Campheraldehyds und seine Fähigkeit, ein Wasserstoffatom gegen Metalle auszutauschen, scheinen uns keinen Zweifel zu lassen, dass der Körper wirklich die Formel



besitzt. Denkbar wäre ja immerhin (da über

Ketone mit ringförmiger Kohlenstoffbindung bisher noch keine diesbezüglichen Erfahrungen vorliegen), dass der Campher, auch falls ihm die Formel $C_8H_{15}\left\langle\begin{matrix}CH\\ |\\ CO\end{matrix}\right.$ zukäme, mit Ameisenäther in gleicher Weise zu reagiren vermöchte; aber ein derart entstehender Körper $C_8H_{15}\left\langle\begin{matrix}C.COH\\ |\\ CO\end{matrix}\right.$ könnte keine sauren Eigenschaften mehr besitzen, so wenig wie der diäthylirte Acetessigäther solche besitzt. Zu erwägen wäre dagegen die Frage, ob nicht die Atomcombination $C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CH.COH\\ |\\ CO\end{matrix}\right.$ sich sofort nach ihrer Entstehung in die vielleicht stabilere Form $C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}C.COH\\ \|\\ C(OH)\end{matrix}\right.$ umlagert. In diesem Falle müsste sich der Körper ganz analog dem Salicylaldehyd $C_4H_4\left\langle\begin{matrix}C.COH\\ \|\\ C(OH)\end{matrix}\right.$ verhalten und wir gedenken daher die Verbindung der Perkin'schen Reaction zu unterwerfen, um festzustellen, ob hierbei wie aus dem Salicylaldehyd ein Cumarin entsteht. Bemerkenswerth ist jedenfalls, dass der Salicylaldehyd, abweichend von den einfachen Phenolen, schon mit Kupferacetat ein krystallinisches Kupfersalz liefert[1]), welches in seinem Aussehen lebhaft an die aus den Ketoaldehyden erhaltenen erinnert.

Auch die Camphocarbonsäure, welche Baubigny[2]) aus Natriumcampher durch Einwirkung von Kohlensäure darstellte, gewinnt von diesem Gesichtspunkte aus ein erneutes Interesse. Der Camphocarbonsäureäther $C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CH.COOC_2H_5\\ |\\ CO\end{matrix}\right.$ müsste in seinem Verhalten dem Acetessigäther oder richtiger dem Aethylacetessigäther entsprechen, und in der That haben wir gefunden, dass Camphocarbonsäure mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine intensive Dunkelblaufärbung liefert, wie dies von Geuther[3]) auch für den Aethyl- und Methylacetessigäther angegeben wird. Dass das Nitril der Camphocarbonsäure, der aus Cyangas und Natriumcampher entstehende Cyancampher, $C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CH.CN\\ |\\ CO\end{matrix}\right.$, saure Eigenschaften besitzt und be-

[1]) Ettling, Ann. Chem. Pharm. 35, 254.
[2]) Zeitschrift für Chemie 1868, 482.
[3]) Jahresbericht 1865, 303.

ständige Metallsalze liefert, ist schon vor längerer Zeit von Haller[1]) beobachtet worden.

Ueber die Einwirkung anderer Säureäther auf Campher und dabei entstehende Campherketone hoffen wir bald weitere Mittheilungen machen zu können.

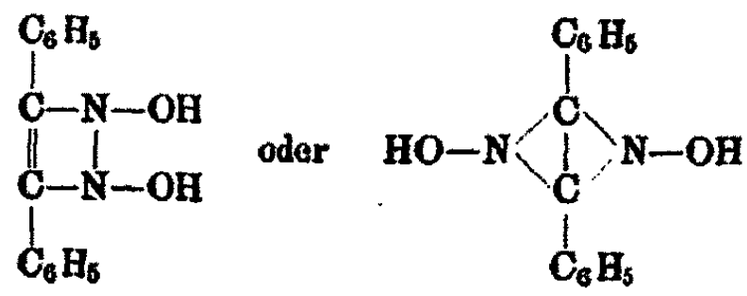
---

113. Karl Auwers und Victor Meyer: Ueber zwei isomere Benzilmonoxime[2]).

(Eingegangen am 25. Februar.)

Einleitung.

Unsere früheren Untersuchungen[3]) hatten für die beiden Benzildioxime den Nachweis gleicher Structur, soweit uns ein solcher auf dem Wege der chemischen und physikalischen Untersuchung möglich war, erbracht, und somit zu der Annahme einer neuen, bisher bestrittenen Art der stereochemischen Isomerie geführt. Bei der Tragweite dieses Befundes, welcher zu einer wesentlichen Modification der van't Hoff'schen Theorie und der von Wislicenus vertretenen Anwendung derselben führt, haben wir jeden dem Versuche nur irgend zugänglichen Einwand gegen die Gleichheit der Structur beider Isomeren geprüft, dabei aber immer von Neuem Bestätigung unserer Auffassung gefunden. Trotzdem hat die einigermaassen complicirte Zusammensetzung der beiden Körper, zumal die Anwesenheit von 2 Stickstoffatomen, welche mancherlei Combinationen zulassen, Widerspruch gegen unsere Auffassung von der Structur der beiden Isomeren hervorgerufen; wenn dem einen der beiden Oxime unzweifelhaft die Formel $C_6H_5-C(NOH)-C(NOH)C_6H_5$ zuerkannt wird, so war doch für das andere eine abweichende Structurformel, wie



---

[1]) Compt. rend. 102, 1478.

[2]) Der Kgl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen mitgetheilt am 24. Februar 1889.

[3]) Diese Berichte XXI, 784, 3150.

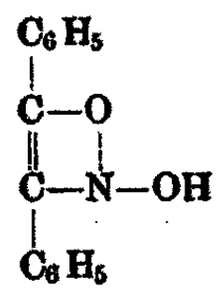
denkbar — Formeln, die wir freilich durch besondere Versuche widerlegt haben, die aber trotzdem nicht ohne Vertheidiger geblieben sind. Unter diesen Umständen hielten wir selbst es für wünschenswerth, die Richtigkeit unserer Anschauung auch an einfacher zusammengesetzten Körpern zu prüfen, und es ist uns nach zahlreichen vergeblichen Versuchen jetzt gelungen, eine erwünschte Bestätigung derselben in dem Nachweise der Existenz zweier isomerer Monoxime des Benzils zu finden.

Für diese beiden Substanzen lässt sich die gleiche Constitution $C_6H_5-C(NOH)-CO-C_6H_5$ in sicherster Art erweisen.

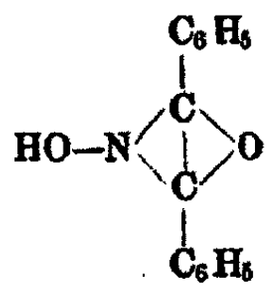
Beide entstehen aus Benzil und Hydroxylamin bei gewöhnlicher Temperatur.

Beide zerfallen mit Salzsäure in Benzil und Hydroxylamin.

Beide sind echte Ketone, in welchen die Gruppe CO unzweifelhaft nachgewiesen werden kann. Sie verbinden sich, und zwar bei gewöhnlicher Temperatur, weiter mit Hydroxylamin und liefern dabei zwei verschiedene Dioxime. Beide Monoxime verbinden sich zudem mit Phenylhydrazin zu amorphen, gelben Hydrazonen. Die Anwesenheit der Carbonylgruppe in beiden Isomeren ist damit festgestellt, und Formeln, die den oben herangezogenen der Dioxime nachgebildet sind, wie



und



sind mit völliger Sicherheit ausgeschlossen.

Beide Monoxime haben das gleiche Moleculargewicht.

Beide sind nicht physikalisch, sondern im echten Sinne chemisch isomer, da sie auch isomere Esterarten liefern, aus welchen durch Verseifung mittelst Alkali in der Kälte die Monoxime wieder gewonnen werden, und zwar aus dem α-Ester das α-, aus dem β-Ester das β-Monoxim.

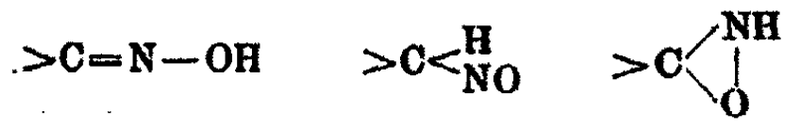
Beide Monoxime sind optisch inactiv.

Die Isomerie beider entspricht derjenigen der Dioxime; dieselben Mittel, welche bei den Dioximen die Umwandlung hervorrufen, führen auch hier zum Ziel: das α-Oxim wird durch Erwärmen mit Alkohol (hier bereits bei 100°) quantitativ in das β-Oxim übergeführt, während ein Gemisch von Eisessig, Essigsäureanhydrid und Salzsäuregas dieselbe Umwandlung schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn auch langsamer und weniger vollständig, bewirkt.

Wir glauben hiernach, für die beiden Verbindungen, mit dem durch die experimentelle Prüfung zur Zeit für uns erreichbaren Grade von Sicherheit, die beiden Formeln

gestützt zu haben.

Da in den beiden Monoximen die Anwesenheit der Gruppe $C_6H_5-C-CO-C_6H_5$ unzweifelhaft festgestellt worden ist, so könnte gegen diese Schlussfolgerung nur noch der Einwand erhoben werden, dass die Oximidogruppe NOH in den beiden Isomeren eine verschiedene Structur habe. Wir verweisen deshalb zunächst darauf, dass seiner Zeit, bei Entdeckung der Hydroxylaminreaction und der Aldoxime und Acetoxime, der Eine von uns, in Gemeinschaft mit Janny und Ceresole, eine ausführliche Untersuchung durchgeführt hat, um die Frage nach der Structur der Oximidogruppe zu entscheiden. Es wurden die 3 Möglichkeiten:



einer experimentellen Prüfung unterworfen, und die erste Formel, gegenüber den beiden anderen, mit voller Sicherheit als richtig erkannt. Wollte man nun annehmen, dass dies zwar für die gewöhnlichen Oxime gelte, dass aber dennoch gerade bei den vorliegenden Isomeren abweichende Structur möglich sei, so muss darauf hingewiesen werden, dass wir ja einerseits die Abwesenheit verschieden constituirter Oximidogruppen bei den Dioximen ausdrücklich erwiesen haben, und dass andererseits, wenn aus Ketonen durch Einwirkung von Hydroxylamin Oxime mit verschieden constituirter Oximidogruppe überhaupt gebildet würden, nicht einzusehen wäre, warum dieselben gerade nur bei den Oximen der Diketone, nicht aber bei denjenigen der Monoketone sich zeigten. In der That, bei der grossen Structurähnlichkeit, welche zwischen Benzil und Benzophenon besteht, — die sich nur durch eine CO-Gruppe von einander unterscheiden — müsste man mit grösster Wahrscheinlichkeit ähnliche Erscheinungen, wie bei den Oximen des Benzils, auch bei dem des Benzophenons erwarten, wenn die Isomerie in der Structur der Oximidogruppe begründet wäre. Dergleichen aber ist nirgends beobachtet worden, vielmehr haben die schönen Untersuchungen Beckmann's gezeigt, dass die Umlagerungen, welche das Benzophenonoxim unter denselben Bedingungen erleidet, welche die Umwandlung der Benziloxime in stereochemisch-isomere Verbindungen herbeiführen, auf völlig anderer Ursache beruhen; das Benzophenonoxim verwandelt sich dabei in das isomere Benzanilid, also einen gänzlich anders constituirten Körper; für die Existenz von mehr als einem

wirklichen Oxim des Benzophenons oder irgend eines anderen Monoketons sprechen dagegen nicht die geringsten Andeutungen. — Wir haben, um in dieser Hinsicht völlig sicher zu sein, die Versuche, welche zur Entdeckung der beiden isomeren Benzilmonoxime geführt haben, unter genau den gleichen Bedingungen und mit denselben Variationen mit Benzophenon wiederholt, haben aber stets ausschliesslich das bekannte Benzophenonoxim vom Schmelzpunkt 140° erhalten, niemals auch nur Spuren eines isomeren Körpers.

Trotzdem unsere Ansicht von der stereochemischen Isomerie der Oxime der aromatischen Diketone somit immer neue Stützen gefunden hat, werden wir doch nicht aufhören, dieselbe noch durch weitere, ganz anders gewählte Beweismittel zu prüfen. Ueber Versuche, die in dieser Hinsicht unternommen sind, hoffen wir bald berichten zu können. Für heute begnügen wir uns, die eingangs skizzirten Untersuchungen über die Isomerie der Benzil**monoxime** im Einzelnen zu beschreiben.

Experimenteller Theil.

Bildung der beiden isomeren Benzilmonoxime.

Wirken Benzil und Hydroxylamin im Verhältniss gleicher Moleküle auf einander ein, so entsteht im allgemeinen ein Gemisch **zweier isomerer** Monoxime; je nach den Versuchsbedingungen bildet sich bald das eine, bald das andere in überwiegender Menge. Zahlreiche Versuche haben im Wesentlichen Folgendes gelehrt. Wendet man das **Hydroxylamin** in Gestalt seines **salzsauren Salzes** an, welches man in wenig Wasser gelöst zu einer alkoholischen Lösung von Benzil fügt, so gewinnt man vorwiegend das bisher noch nicht bekannte, niedriger schmelzende Isomere, welches wir als das β-**Benzilmonoxim** bezeichnen wollen; und zwar bildet sich dieser Körper um so reichlicher, je höher die Temperatur während der Reaction ist, und je länger die beiden Substanzen auf einander wirken. Lässt man z. B. den Process bei einer Temperatur von etwa — 15° sich abspielen, so erhält man nur verhältnissmässig wenig von der fraglichen Verbindung, während der grössere Theil des angewandten Benzils in das schon früher bekannte, höher schmelzende α-**Benzilmonoxim** übergeführt wird. Bei 0° entstehen beide Isomeren ungefähr in gleicher Menge, während bereits bei Zimmertemperatur fast ausschliesslich β-Monoxim neben Spuren von α-Monoxim gebildet wird, falls die Einwirkung des salzsauren Hydroxylamins genügend lange andauert — etwa 6—24 Stunden, je nach der Menge des angewandten Benzils. Digerirt man endlich das Gemisch auf dem Wasserbade, so vollzieht sich die Umwandlung des Benzils in das β-Monoxim quantitativ in kürzester Zeit.

Bringt man statt des salzsauren Hydroxylamins die **freie Base** in alkalischer Lösung in Anwendung, so erhält man bei 0°, sowie bei Zimmer-

temperatur Gemische, welche im Durchschnitt annähernd gleiche Mengen der beiden Isomeren enthalten, wenigstens so lange man im Kleinen arbeitet, während bei Verarbeitung grösserer Mengen von Benzil in Folge der hierdurch bedingten längeren Dauer der Reaction weniger α- und mehr β-Monoxim gebildet wird. Es ist hierbei ohne wesentlichen Einfluss, ob man einen geringen oder einen grossen Ueberschuss von Alkali — Aetznatron oder Soda — zu dem salzsauren Hydroxylamin hinzufügt. Auch bei Wasserbadtemperatur kann man mit Hülfe des freien Hydroxylamins verhältnissmässig beträchtliche Mengen — bis zu 50 pCt. — α-Monoxim erhalten, wenn man die Reaction frühzeitig unterbricht, während bei anhaltender Digestion mehr und mehr β-Monoxim gebildet wird.

Gewinnung von α-Monoxim.

Aus dem Gesagten ergeben sich die Methoden zur praktischen Gewinnung jeder der beiden Isomeren. Um α-Monoxim darzustellen, löst man 10 Theile Benzil in etwa der 30fachen Menge gewöhnlichen Alkohols, lässt erkalten und fügt ein Gemisch von $3^1/_3$ Theilen salzsaurem Hydroxylamin und 4 Theilen Aetznatron, in wenig Wasser gelöst, hinzu. Ein Ueberschuss von salzsaurem Hydroxylamin ist zu vermeiden, damit sich kein Benzildioxim bilden kann. Das Reactionsgemisch lässt man bei gewöhnlicher Temperatur stehen, bis eine Probe auf Zusatz von Wasser kein Oel mehr ausscheidet, was schon nach wenigen Stunden der Fall zu sein pflegt. Man giesst darauf die Flüssigkeit in viel Wasser, filtrirt von Spuren unangegriffenen Benzils ab und säuert das Filtrat an. Es scheidet sich eine ölige Emulsion aus, welche an einem kühlen Orte bald zu einem Gemenge mikroskopischer Blättchen und Nädelchen erstarrt. Die Ausbeute an diesem Producte, einem Gemenge von α- und β-Monoxim, ist eine sehr gute. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol kann man aus ihm direct reines α-Monoxim, welches schwerer löslich als das Isomere ist, gewinnen; zweckmässiger behandelt man jedoch das getrocknete Gemisch in der Kälte oder bei gelinder Wärme, nöthigenfalls mehrfach, mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Benzols, wobei das α-Monoxim ungelöst zurükbleibt, das β-Monoxim aber in Lösung geht. Die Trennung ist eine genügende, sobald eine Probe des ungelösten Rückstandes unter dem Mikroskop als Haufwerk von Blättchen, denen nur vereinzelte Nadeln oder Prismen beigemengt sind, erscheint. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem 30 pCt. Alkohol erhält man dann das α-Monoxim leicht völlig rein. Beim Verdunsten der Benzollösung erhält man reichliche Mengen des β-Monoxims, welches zu seiner Reinigung nur noch einmal oder mehrfach aus demselben Lösungsmittel umkrystallisirt zu werden braucht.

Zweckmässig entfernt man hierbei die sich zu allererst ausscheidenden Antheile, da dieselben in der Regel kleine Mengen des α-Monoxims enthalten.

Gewinnung von β-Monoxim.

Handelt es sich ausschliesslich um die Gewinnung von β-Monoxim, so wird man natürlich die Einwirkung des salzsauren Hydroxylamins auf Benzil vorziehen. Man digerirt eine mässig concentrirte alkoholisch- wässerige Lösung von Benzil mit etwas weniger als der theoretischen Menge salzsauren Hydroxylamins auf dem Wasserbade, bis eine Probe auf Zusatz von Wasser ein in Alkalien nahezu völlig lösliches Oel abscheidet, giesst in Wasser, übersättigt mit Alkali, filtrirt, säuert an und lässt das ausgeschiedene, fein vertheilte Oel allmählich erstarren. Das erhaltene Product wird dann aus Benzol umkrystallisirt. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

α-Benzilmonoxim.

Das α-Benzilmonoxim ist zuerst von Wittenberg u. V. Meyer[1]) durch die Einwirkung von freiem Hydroxylamin auf Benzil bei gewöhnlicher Temperatur erhalten worden, später ist es auch von V. Meyer u. Oelkers[2]) nach der Claisen'schen Methode aus Desoxybenzoïn, Amylnitrit und Natriumalkoholat gewonnen.

Der Körper krystallisirt aus heissem, verdünnten Alkohol in perlmutterglänzenden, vierseitigen Blättchen; in derselben Form wird er durch Ligroïn aus seiner Lösung in Benzol gefällt. Aus heissem Benzol scheidet sich die Substanz in langen, zugespitzten Blättchen aus, welche im Gegensatz zu der isomeren Verbindung kein Krystallbenzol enthalten. Der Schmelzpunkt des ganz reinen Oxims liegt bei 137—138°.

Der Körper ist leicht löslich in kaltem Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig, weniger in Benzol und Schwefelkohlenstoff, sehr wenig löslich in Ligroïn. In verdünnten Alkalien löst er sich leicht mit gelber Farbe und wird durch Säuren wieder ausgefällt. In concentrirten Laugen sind die Alkalisalze des Oxims nicht löslich, daher tritt auf Zusatz von Natron- oder Kalilauge zu einer nicht allzu verdünnten alkalischen Lösung des Oxims eine Fällung ein.

Um ganz sicher zu sein, dass der vorliegenden Verbindung wirklich die Zusammensetzung eines Benzilmonoxims zukommt, wurde die Analyse derselben wiederholt.

I. 0.1993 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0.5428 g Kohlensäure und 0.0940 g Wasser.

---

[1]) Diese Berichte XVI, 503.
[2]) Diese Berichte XXI, 1304.

II. 0.2216 g Substanz gaben 12.1 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 754 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}NO_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	74.66	74.27	—	pCt.
H	4.89	5.24	—	»
N	6.22	—	6.29	»

β-Benzilmonoxim.

Die isomere β-Verbindung unterscheidet sich scharf von der eben besprochenen durch ihren niedrigeren Schmelzpunkt, ihre Krystallform, die Fähigkeit, mit ½ Molekül Benzol zu krystallisiren, und durch ihre grössere Löslichkeit. Das geeignetste Lösungsmittel für diese Substanz ist Benzol, aus dem sie sich beim Erkalten oder langsamen Verdunsten in glänzenden, derben Prismen und Nadeln abscheidet. Dieselben enthalten, wie bemerkt, ½ Molekül Krystallbenzol und schmelzen in diesem Zustande bei etwa 70°.

3.2976 g Substanz verloren bei 100° bis zu constantem Gewicht getrocknet 0.4977 g

	Ber. für $C_{14}H_{11}NO_2 + \frac{1}{2}C_6H_6$	Gefunden
C_6H_6	14.78	15.10 pCt.

Beim Liegen an der Luft verwittern die Krystalle rasch unter Verlust ihres Benzols und schmelzen dann constant und scharf bei 113—114°, also 24° niedriger als die isomere Verbindung.

Versucht man, die Substanz aus verdünntem Alkohol umzukrystallisiren, so scheidet sie sich stets zunächst als Oel aus, welches erst allmählich zu einem Haufwerk feiner, weisser Nädelchen oder zu derben Krystallen erstarrt. Der Schmelzpunkt der letzteren wird sogleich richtig bei 113° gefunden, derjenige der Nädelchen liegt zunächst meist bei 90—95°, und lässt sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol schwierig, leicht aber durch Krystallisation aus Benzol auf 113° erhöhen. Derartige niedrig schmelzende Nädelchen erhält man überhaupt bei der Darstellung der Monoxime — sowohl aus Benzil und Hydroxylamin, wie aus Desoxybenzoïn und salpetriger Säure — zunächst fast regelmässig in mehr oder weniger reichlichem Maasse; vielleicht deutet sich hierin die Existenz des von uns gesuchten dritten Benzilmonoxims an. Nach einer gefälligen Privatmittheilung hat E. Beckmann ähnliche Beobachtungen gemacht, indem er den Schmelzpunkt eines in Nädelchen krystallisirenden Benzilmonoxims bei 88° fand.

In den meisten der gebräuchlichen Lösungsmitteln ist die Verbindung sehr leicht löslich, nur in Wasser ist sie nahezu unlöslich, und auch von Ligroïn wird sie nur spärlich aufgenommen. Gegen Alkalien verhält sich das Oxim genau wie sein Isomeres.

Die Analyse des Körpers lieferte das erwartete Ergebniss.

I. 0.2112 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0.5780 g Kohlensäure und 0.0964 g Wasser.

II. 0.2278 g Substanz gaben 12.1 ccm feuchten Stickstoff bei 13° und 762 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}NO_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	74.66	74.64	—	pCt.
H	4.89	5.07	—	»
N	6.22	—	6.30	»

Bestimmung des Moleculargewichts der beiden Monoxime.

Nachdem somit die gleiche procentische Zusammensetzung der beiden Verbindungen festgestellt war, galt es, die Moleculargrösse derselben zu bestimmen, um zu erweisen, dass wirklich isomere, nicht polymere Substanzen vorlägen. Wie bei den Benzildioximen wurde auch in diesem Falle die Raoult'sche Methode angewandt, und zwar konnten hier statt der Acetylderivate die leicht löslichen Oxime selbst untersucht werden. Die Ergebnisse dieser Bestimmungen, welche in der folgenden kleinen Tabelle zusammengestellt sind, beweisen auf das Unzweideutigste, dass die beiden Monoxime das gleiche Moleculargewicht besitzen.

Als Lösungsmittel wurde Eisessig angewandt, dessen Erstarrungspunkt bei 15°.700 lag.

Gewicht der Substanz	Gewicht des Lösungsmittels	Beobachtete Depression	Depressions-Coëfficient	Molecular-Gewicht
		α-Monoxim.		
0.608 g	50.1 g	0°.210	0.173	225
		0°.225	0.185	210
			0.179	218
1.790 g	50.1 g	0°.600	0.168	232
		0°.605	0.169	230
			0.169	231
		β-Monoxim.		
0.603 g	50.7 g	0°.200	0.168	232
		0°.205	0.172	226
			0.170	229
1.219 g	50.0 g	0°.400	0.164	238
		0°.400	0.164	238
			0.164	238

	Berechnet für $C_{14}H_{11}NO_2$	Gefunden im Mittel für α-Monoxim	Gefunden im Mittel für β-Monoxim
Depressionscoëfficient	0.173	0.174	0.167
Moleculargewicht	225	224	233

Acetylverbindungen der beiden Monoxime.

Der Einwand, die beiden Monoxime seien nur physikalisch, nicht chemisch isomer, kann zwar kaum ernstlich erhoben werden, wenn man den ganz analogen Fall der beiden Benzildioxime berücksichtigt, doch haben wir zur directen Widerlegung dieses Einwurfes Derivate der beiden Monoxime dargestellt, welche ebenso verschieden sind, wie die Oxime selbst.

Wir wählten dazu die Acetylester der Oxime.

Zur Darstellung derselben kocht man gleiche Gewichtstheile Oxim und Essigsäureanhydrid einen Augenblick auf, erhitzt die entstandene Lösung kurze Zeit mit Wasser und bringt dann das ausgeschiedene Oel durch Abkühlen und Reiben mit einem Glasstabe zum Erstarren. Beim langsamen Verdunsten ihrer alkoholischen Lösungen erhält man beide Acetylderivate in schönen Krystallen und völlig rein.

Das α-Acetylbenzilmonoxim krystallisirt in breiten, flachen Prismen, welche bei 61—62° schmelzen und sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme des Wassers, leicht lösen, am schwersten noch in Ligroïn.

Das β-Acetylbenzilmonoxim ähnelt der α-Verbindung in allen Stücken sehr, nur sind die Krystalle mehr nadelförmig gebildet und schmelzen beträchtlich höher, bei 78—79°.

Die Zusammensetzung beider Verbindungen wurde durch Stickstoffbestimmungen bestätigt.

I. 0.1905 g α-Verbindung gaben 9.0 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 742 mm Druck.

II. 0.2046 g β-Verbindung gaben 9.6 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 749 mm Druck.

	Berechnet für $C_{16}H_{13}NO_3$	Gefunden I.	Gefunden II.
N	5.24	5.35	5.37 pCt.

Durch gelindes Erwärmen — etwa auf 40° — oder längeres Stehen mit Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur werden beide Acetylverbindungen gespalten, und jede derselben liefert dabei dasjenige Monoxim, durch dessen Acetylirung sie entstanden ist. Stärkeres Erwärmen ist bei dieser Operation zu vermeiden, da sonst der Geruch nach Bittermandelöl auftritt, und ein Theil der Substanz sich anderweitig zersetzt.

Umwandlung der α-Verbindung in die β-Verbindung.

Im Hinblick auf das Verhalten der beiden isomeren Dioxime war es im höchsten Grade wahrscheinlich, dass sich das eine Monoxim in das andere umwandeln lassen würde. Dies ist in der That der Fall.

Es genügt, das höher schmelzende Monoxim längere Zeit — im speciellen Fall ca. 8 Stunden — mit absolutem Alkohol im Rohr nur auf 100° zu erhitzen, um es glatt in die niedriger schmelzende Modification überzuführen. Ebenso geht die erste Modification allmählich in die zweite über, wenn man sie nach Beckmann in einem Gemisch von Eisessig und Essigsäureanhydrid auflöst, unter Kühlung Salzsäuregas bis zur Sättigung einleitet und das Ganze bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt. Indessen verläuft unter diesen Bedingungen die Umwandlung ziemlich träge, denn bei einem Versuche war dieselbe nach mehreren Tagen noch nicht beendet.

Das auf die eine oder andere Weise erhaltene β-Monoxim zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Benzol den richtigen Schmelzpunkt 113—114° und schied sich aus dem genannten Lösungsmittel in den charakteristischen, glänzenden, benzolhaltigen Prismen aus, so dass an der Identität mit dem auf anderem Wege erhaltenen β-Monoxim kein Zweifel bestehen konnte.

Spaltung der beiden Monoxime durch Salzsäure.

Um die Structurgleichheit der beiden isomeren Verbindungen nachzuweisen, wurden dieselben zunächst, gerade wie die Dioxime, längere Zeit — 8 Stunden — mit concentrirter wässeriger Salzsäure im Rohr auf 100° erhitzt. Beide Monoxime verhalten sich bei dieser Reaction völlig gleich. Die Hauptproducte der Reaction sind Benzil und salzsaures Hydroxylamin, die auf die übliche Weise erkannt und geprüft wurden; daneben entsteht in beiden Fällen eine geringe Menge Benzoësäure und wenig Ammoniak. Beide Monoxime sind mithin echte Abkömmlinge des Benzils und enthalten die Kohlenstoffkette $C_6H_5-C-C-C_6H_5$.

Einwirkung von Hydroxylamin auf die beiden Monoxime.

Von ganz besonderer Wichtigkeit war es, den Nachweis zu liefern, dass beide Monoxime sich wie echte Ketone verhalten, also noch eine Carbonylgruppe enthalten, denn sobald dies unzweifelhaft feststand, war die Zahl der überhaupt denkbaren structurverschiedenen Formeln auf die wenigen beschränkt, welche sich durch verschiedene Gruppirung der Elemente der Oximidogruppe construiren lassen. Die angestellten Versuche haben das Vorhandensein einer Carbonylgruppe in beiden Monoximen mit vollster Sicherheit erwiesen, denn beide verbinden sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, bei der irgendwelche Atomumlagerung in keiner Weise anzunehmen ist, weiter mit Hydroxylamin zu Dioximen, und zwar bezeichnenderweise zu verschiedenen.

Lässt man 1 Theil α-Monoxim mit 2 Theilen salzsaurem Hydroxylamin und 4 Theilen Aetznatron [1]) in wässeriger Lösung bei Zimmertemperatur stehen, so entfärbt sich die anfangs tief gelbe Lösung allmählich, bis sie nach 1—2 Tagen nur noch schwach gelblich gefärbt erscheint. Säuert man darauf an, so erhält man einen weissen Niederschlag, der zum weitaus grössten Theile aus α-Benzildioxim besteht, während nur geringe Mengen niedriger schmelzender Producte — wahrscheinlich β-Dioxim und Spuren unveränderten Monoxims — entstanden sind.

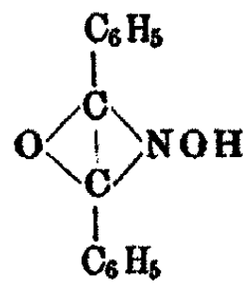
Das α-Dioxim zeigte die bekannten Eigenschaften: es war nahezu unlöslich in siedendem Alkohol, farblos löslich in Alkalien, und schmolz nach dem Auskochen mit Alkohol unter Zersetzung bei 237°.

Denselben Verlauf nimmt die Reaction, wenn man 1 Theil α-Monoxim mit 2 Theilen salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung zusammen stehen lässt. Schon nach 1—2 Stunden beginnt sich das α-Dioxim in kleinen Nadeln auszuscheiden, welche sogleich den richtigen Schmelzpunkt 237° zeigen, doch ist die schliesslich gebildete Menge des α-Dioxims nicht ganz so gross wie bei der Einwirkung des freien Hydroxylamins in alkalischer Lösung.

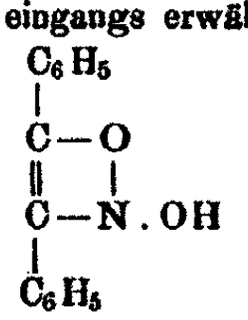
Ersetzt man in dem ersterwähnten Versuch das α-Monoxim durch die β-Verbindung, so nimmt die Reaction, äusserlich betrachtet, denselben Verlauf, man erhält jedoch neben äusserst geringen Mengen von α-Dioxim ein Product, welches sich als das von unserer Theorie geforderte dritte Dioxim des Benzils herausgestellt hat. Wir werden demnächst ausführlich über diese Verbindung berichten, hier sei nur bemerkt, dass dieselbe durch längeres Trocknen bei 140° vollständig in β-Oxim umgewandelt wird, welches unter Zersetzung bei 207° schmilzt und mit Essigsäureanhydrid glatt das von uns früher beschriebene Acetylderivat vom Schmelzpunkt 125—126° liefert.

Salzsaures Hydroxylamin wirkt auf β-Monoxim erheblich langsamer ein.

Die im Vorstehenden mitgetheilten Thatsachen stellen die Anwesenheit einer Carbonylgruppe in beiden Monoximen fest und sind unvereinbar mit Formeln wie die bereits eingangs erwähnten:



und



[1]) Der in diesem und den übrigen Fällen angewandte sehr grosse Ueberschuss von Hydroxylamin und Natron dient zur Beschleunigung der Reaction, welche sich auch bei einem halb so grossen Ueberschuss glatt, nur langsamer, vollzieht.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf die beiden Monoxime.

Auch gegenüber dem zweiten Hauptreagens auf Carbonylgruppen, dem Phenylhydrazin, verhalten sich beide Monoxime wie richtige Ketone. Erwärmt man dieselben mehrere Stunden auf dem Wasserbade in wässerig-alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin und Natriumacetat, so werden gemischte Hydrazone gebildet. Wir haben dieselben als gelbrothe, amorphe Massen erhalten und nicht näher untersucht, da diese Substanzen gegenüber den eben erwähnten Ergebnissen der weiteren Oximirung kein erhebliches Interesse für uns boten.

Optisches Verhalten der beiden Monoxime.

Nachdem durch die bisher mitgetheilten Ergebnisse der Untersuchung in beiden Monoximen der Atomcomplex $C_6H_5-CO-\underset{\|}{C}-C_6H_5$ nachgewiesen worden ist, bleibt als letzter der mehrfach erwähnte Einwand übrig, dass die Oximidogruppe in einem oder in beiden Oximen eine von der gewöhnlichen verschiedene Constitution habe.

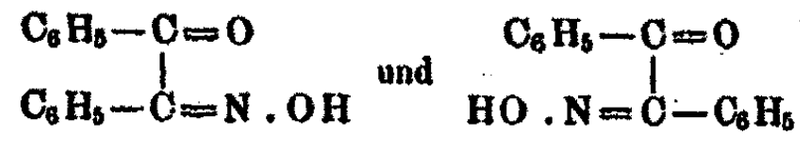
Die Form $C<^{H}_{NO}$ ist zwar nicht in Discussion zu ziehen, da die Substanzen sich momentan in verdünntem Alkali lösen und mit Essigsäureanhydrid glatt echte Acetylester bilden.

Eher liesse sich dieses Verhalten mit der Form $C<^{NH}_{O}$ in Einklang bringen. In beiden Fällen würde eines der Monoxime ein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzen. Wenngleich höchstwahrscheinlich das betreffende Oxim trotzdem optisch inactiv sein würde, da ja auch z. B. die Hydrobenzoïne, Bidesyle und zahlreiche andere Substanzen mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen ausschliesslich in ihren inactiven Modificationen bekannt sind, so läge doch die Möglichkeit optischer Activität vor, und es erschien daher nicht überflüssig, die beiden Monoxime auch in dieser Richtung zu untersuchen. Wie erwartet, erwiesen sich beide Verbindungen optisch völlig inactiv, denn selbst 25procentige alkoholische Lösungen bewirken in einer Schicht von 20 cm Länge nicht die geringste Drehung der Polarisationsebene des Lichtes.

Constitution der beiden Monoxime.

Die gegebenen Ausführungen leiten zur Erklärung der Verschiedenheit der beiden Benzilmonoxime wiederum auf die Annahme räumlicher Isomerie; die beiden Benzilmonoxime erscheinen als Analoga der Benzildioxime. Die niedriger schmelzende Modification der Monoxime ist die beständigere, in welche die unbeständigere, hochschmelzende Form übergeführt werden kann.

Die Isomerie beider Verbindungen lässt sich durch folgende Formeln ausdrücken:



Versuche mit gewöhnlichem Benzophenon (Schmp. 48—49°).

Anhangsweise mögen hier noch einige Worte über die bereits in der Einleitung kurz erwähnten Parallelversuche mit Benzophenon Platz finden.

Lässt man ein Gemisch von 1 g der stabilen, bei 48—49° schmelzenden Modification des Benzophenons (1 Mol.), 1.2 g salzsaurem Hydroxylamin (3 Mol.) und 2 g Aetznatron (9 Mol.) in verdünnter, alkoholisch-wässriger Lösung über Nacht stehen, so wird das Keton vollständig in sein Oxim übergeführt. Säuert man die zweckmässig vorher noch etwas mit Wasser verdünnte, klare Flüssigkeit an, so erhält man einen aus feinen, weissen Nadeln bestehenden Niederschlag, welcher ohne jede weitere Reinigung bei 140° schmilzt, also reines Benzophenonoxim darstellt. Die Ausbeute ist quantitativ.

Genau denselben glatten Verlauf nimmt die Reaction, wenn man das Gemisch auf dem Wasserbade digerirt; in diesem Falle ist bei den angegebenen Mengenverhältnissen die Reaction bereits in etwa einer Stunde vollendet.

Salzsaures Hydroxylamin wirkt beträchtlich langsamer auf das Benzophenon ein, denn man muss eine Lösung von 1 g Benzophenon (1 Mol.) und 1.2 g salzsaurem Hydroxylamin (3 Mol.) in verdünntem Alkohol mehrere Stunden auf dem Wasserbade digeriren oder einige Tage bei Zimmertemperatur stehen lassen, um eine vollständige Oximirung des Ketons zu erzielen. Versetzt man alsdann die Lösungen mit überschüssiger Natronlauge, verdünnt mit Wasser und säuert, nachdem man nöthigenfalls Spuren unangegriffener Substanz mit sehr wenig Aether entfernt hat, an, so erhält man auch in diesen Fällen einen Niederschlag von feinen Nädelchen, die sogleich bei 140° schmelzen und aus dem gewöhnlichen Benzophenonoxim bestehen. Die in den vier beschriebenen Versuchen durch Ansäuern erhaltenen Producte machten auch sämmtlich, unter dem Mikroskop betrachtet, einen durchaus einheitlichen Eindruck, nie konnte das Auftreten verschiedener Krystallformen beobachtet werden.

Bemerkt sei noch, dass sich das Benzophenonoxim auch nicht durch Alkohol bei hoher Temperatur in eine isomere Verbindung umwandeln lässt, denn man kann dasselbe stundenlang mit absolutem Alkohol im Rohr auf 180° erhitzen, ohne dass es irgendwie verändert wird.

Versuche mit labilem Benzophenon (Schmp. 26—27°).

Schliesslich war es noch denkbar, wenn auch sehr wenig wahrscheinlich, dass das sogenannte labile Benzophenon, jene Modification, welche bei 26—27° schmilzt und sich leicht in die höher schmelzende Form verwandelt, bei der Oximirung eine von dem gewöhnlichen Benzophenonoxim verschiedene Verbindung liefere. Nach den Angaben, die man in der Litteratur über das labile Benzophenon verzeichnet findet, scheint es, als ob dasselbe nur schwierig und nur unter gewissen, nicht festzustellenden, günstigen Bedingungen zu erhalten ist. Nach einer gefälligen Privatmittheilung von Prof. Richard Meyer in Reichenberg i./B. lässt sich jedoch die labile Modification höchst einfach gewinnen. Frisch, unter gewissen Vorsichtsmaassregeln, destillirtes Benzophenon befindet sich immer im labilen Zustande, und man braucht daher nur gewöhnliches Benzophenon zu destilliren, um sich das gewünschte Product zu verschaffen. Man muss nur darauf achten, dass beim Einbringen des Benzophenons in das Siedegefäss nicht Theilchen desselben im Halse des Kolbens, zumal in der Nähe des Abflussrohres, hängen bleiben; auch darf man den Kolben nicht zu klein wählen, damit die Dämpfe nicht zu frühzeitig in das Abflussrohr gelangen. In beiden Fällen erhält man nämlich ein Destillat, welches sofort oder nach sehr kurzer Zeit erstarrt, da die geringen mitübergangenen Mengen gewöhnlichen Benzophenons eine sofortige Umwandlung des gesammten Destillates in die stabile, hochschmelzende und leichter krystallisirende Modification bewirken. Am besten erhält man das Benzophenon erst kurze Zeit in einem geräumigen Kolben im Sieden; destillirt man dann ab, so geht ein Product über, welches bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen Tage lang flüssig bleibt, auf 0° abgekühlt, jedoch mehr oder weniger rasch zu einer durchsichtigen Krystallmasse erstarrt. Dieses Product schmilzt glatt bei 26—27°, stellt mithin die labile Form des Benzophenons dar. Man kann die Substanz beliebig oft schmelzen und wieder erstarren lassen, ohne dass der Schmelzpunkt sich ändert; reibt man jedoch die flüssige oder feste Masse einige Zeit mit einem Glasstabe oder Pistill, oder berührt man sie, wie bereits Zincke[1]) angiebt, mit einer Spur gewöhnlichen Benzophenons, so wird die ganze Masse plötzlich unter lebhafter Temperaturerhöhung in die hochschmelzende Modification umgewandelt.

Das labile Benzophenon verhält sich nun gegen Hydroxylamin genau wie das stabile, denn bei Zimmertemperatur wird dasselbe, unter den beim gewöhnlichen Benzophenon angegebenen Bedingungen, sowohl von freiem Hydroxylamin in alkalischer Lösung, als auch — etwas langsamer — von der salzsauren Base ausschliesslich in das

[1]) Ann. Chem. Pharm. 159, 381.

Oxim vom Schmelzpunkt 140° verwandelt, welches auch hier sogleich in reinem Zustande gewonnen wird.

Man kann daher mit Bestimmtheit behaupten, dass unter den Bedingungen, die beim Benzil zur Entstehung isomerer Oxime führen, aus dem Benzophenon nur ein Oxim gebildet wird.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

---

114. F. Quincke: Ueber das Aluminiummethyl.

(Eingegangen am 25. Februar.)

Louïse und Roux haben nach Versuchen über die Dampfdichten des Aluminiumäthyls [1]) und -methyls [2]) auf die Existenz von Molekülen der Formel $Al_2(C_2H_5)_6$ und $Al_2(CH_3)_6$ geschlossen; die Depression, welche der Erstarrungspunkt einer Aethylenbromidlösung [3]) durch Zusatz der Alkylverbindungen des Aluminiums erlitt, schien ihnen dieselbe Molecularformel anzudeuten, doch ist der aus letzteren Versuchen von ihnen gezogene Schluss bereits von Ostwald [4]) zurückgewiesen worden.

Das Resultat von Louïse's und Roux's Versuchen steht im Widerspruch mit älteren Beobachtungen von Buckton und Odling [5]), die sowohl für die Methyl- wie für die Aethylverbindung Werthe fanden, welche zwischen den für die Formeln Al_2R_6 und AlR_3 berechneten Dampfdichten lagen. Zur gleichen Zeit mit Louïse und Roux hatte nach einer in diesen Berichten veröffentlichten Notiz [6]) Hr. Grünewald auf V. Meyer's Anregung Versuche über die Dampfdichte des Aluminiummethyls begonnen. Da Hr. Grünewald durch Uebernahme einer Stellung in der Technik an der Durchführung derselben verhindert wurde, so habe ich sie auf Wunsch von Hrn. Geheimrath V. Meyer übernommen und will hier kurz die Resultate der Untersuchung mittheilen, indem ich bezüglich der Einzelheiten auf eine ausführlichere, demnächst in der Zeitschrift für physikalische Chemie erscheinende Abhandlung verweise.

---

[1]) Roux und Louïse, compt. rend. 106, 73. 1888.
[2]) Louïse und Roux, compt. rend. 106, 602. 1888.
[3]) Louïse und Roux, compt. rend. 107, 600. 1888.
[4]) Ostwald, Zeitschr. für phys. Chem. III, 47. 1889.
[5]) Buckton und Odling, Ann. Chem. Pharm. Suppl. 4, 112. 1865/66.
[6]) Grünewald und V. Meyer, diese Berichte XXI, 701. 1888.

Das benutzte Aluminiummethyl siedete constant bei 127 — 129° (uncorr.), erstarrte in der Kälte zu prachtvollen, grossen Tafeln und war, wie die Analyse zeigte, völlig rein. Die Aluminiumbestimmung ergab einen Gehalt von 37.36 pCt. Metall (berechnet 37.58 für $Al(CH_3)_3$.)

Die Dampfdichten wurden nach V. Meyer's Verfahren in dem von V. Meyer und Grünewald[1]) angegebenen, mit Wasserstoff gefüllten Apparate angestellt. Hr. Grünewald hatte durch eine Reihe von Versuchen ein allmähliches Sinken der Dampfdichte von 147 bis 340° festgestellt. Es handelte sich also darum, ob nach dem Gasverdrängungsverfahren bei einer nur wenige Grade über dem Siedepunkte liegenden Temperatur der Formel $Al_2(CH_3)_6$ entsprechende und constant bleibende Werthe constatirt werden konnten. Wurden selbst so schon kleinere Werthe, als sie diesem Schema entsprechen, gefunden, so war damit die Formel $Al_2(CH_3)_6$ ausgeschlossen. Die Versuche wurden daher alle im Xyloldampfe, also nur etwa 10° über dem Siedepunkte des Aluminiummethyls, angestellt. Eine Serie von 10 hintereinander ausgeführten Versuchen ergab im Mittel den Werth 3.924, welcher zwischen 4.983 und 2.491, den für $Al_2(CH_3)_6$ und $Al(CH_3)_3$ berechneten Werthen, liegt, und es ist also schon 10° über dem Siedepunkte die Dichte um 20 pCt. kleiner, als dem Werthe $Al_2(CH_3)_6$ entspricht. Dass der Werth dem von Buckton und Odling bei 162° gefundenen von 3.9 nahesteht, mag an dem bei meinen Versuchen bedingten Einflusse des verdünnenden Wasserstoffes liegen. Bei noch unter 140° liegender Temperatur können natürlich dem theoretischen Werthe von $Al_2(CH_3)_6$ entsprechende Zahlen zufällig gefunden werden, ohne aber bei dem noch unvollkommen vergasten Körper beweisend zu sein.

Die Versuche ergaben also keine Bestätigung der Resultate von Louïse und Roux; sie sprechen vielmehr in entschiedener Weise gegen die Existenz von Gasmolekülen der Form $Al_2(CH_3)_6$, und das Aluminiummethyl ist durch die Formel:

zu bezeichnen.

Bei höherer Temperatur zu arbeiten, um die Existenz von Molekülen der letzten Art direct festzustellen, erschien zwecklos, da beim Erhitzen die Dichte stetig sinkt; der für $Al(CH_3)_3$ berechnete Werth kann so freilich erzielt werden, ohne dass indessen dies die genannte

[1]) Grünewald und V. Meyer, diese Berichte XXI, 688. 1888.

Formel beweist; die Dichte wird, ohne innerhalb weiterer Grenzen stationär zu bleiben, immer kleiner, da die Substanz, nachdem der genannte Werth erreicht worden ist, unter Abscheidung von Aluminium und Entwickelung permanenter Gase zersetzt wird.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

---

115. H. O. Fehrlin: Zur Kenntniss der Bidesyle.

(Eingegangen am 25. Februar.)

Um über die Constitution der beiden im hiesigen Laboratorium von Knoevenagel[1]) dargestellten Bidesyle

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5 & & C_6H_5 \\ \dot{C}O & & \dot{C}O \\ \dot{C}H & - & \dot{C}H \\ \dot{C}_6H_5 & & \dot{C}_6H_5, \end{array}$$

deren Verschiedenheit derjenigen der Weinsäuren und Hydrobenzoïne analog ist, Aufklärung zu erhalten, begann J. C. Garrett eine Untersuchung[2]), die ich, nach dessen Weggang von hier, auf Wunsch von Hrn. Geh.-Rath V. Meyer vervollständigte.

In Bezug auf die Bidesyle habe ich gefunden, dass auch das von Knoevenagel als unlöslich bezeichnete Bidesyl vom F.-P. 254—255° bei zweistündigem Kochen mit viel Alkohol löslich ist und dann den F.-P. 260—261° zeigt.

Sowohl Isobidesyl und Bidesyl für sich, als auch das Gemenge derselben geben mit concentrirter Schwefelsäure schön grasgrüne Lösungen, die allmählich dunkelgrün werden und schliesslich in braun übergehen. — Das von Garrett aus den beiden Bidesylen mit Ammoniak erhaltene Tetraphenylpyrrol erhielt ich, wie er, in Nadeln vom F.-P. 211—212°, zuweilen auch in grofsen farblosen Blättern vom gleichen Schmelzpunkt, die schon beim Liegen an der Luft ihre Krystallform verloren und zu einem weissen Pulver zerfielen.

Da dem so erhaltenen Producte nach den Analysen von Garrett die procentische Zusammensetzung eines Tetraphenylpyrrols zukommt, so handelte es sich nun darum, dasselbe durch ein genaueres Studium auch als solches zu charakterisiren. Zu diesem Zweck stellte ich einige Derivate dar, die jetzt kurz beschrieben werden sollen.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 1355.

[2]) Diese Berichte XXI, 3107.

Acetyltetraphenylpyrrol.

Durch blosses Kochen von Tetraphenylpyrrol mit Acetylchlorid wurde ersteres nicht verändert, im geschlossenen Rohr trat durch die entstehende Salzsäure vollständige Zerstörung desselben ein. Essigsäureanhydrid wirkt weder über freiem Feuer noch unter Druck ein.

Erhitzt man hingegen Tetraphenylpyrrol mit Essigsäureanhydrid und wenig trockenem Natriumacetat im geschlossenen Rohr mehrere Stunden auf 180—190°, so erhält man durch Auswaschen des bräunlich gefärbten Röhreninhaltes mit Wasser einen Körper, der, in essigsaurer Lösung mit Thierkohle gekocht, daraus in weissen feinen Nädelchen krystallisirt, die nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Eisessig oder Benzol bei 226° schmelzen. In Alkohol ist er fast unlöslich.

Analyse:

Da die Differenz im Stickstoffgehalt des Tetraphenylpyrrols und seiner Acetylverbindung sehr klein ist, verwendete ich zur Stickstoffbestimmung, damit ein etwaiger Fehler bei der Analyse möglichst wenig in's Gewicht falle, die beträchtliche Menge von 0.4938 g Substanz; diese gaben 14.5 ccm feuchten Stickstoff bei 13° und 751 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	3.38	3.44 pCt.

0.2934 g Substanz gaben 0.9368 g Kohlensäure und 0.1494 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	87.16	87.08 pCt.
H	5.57	5.60 »

Tetranitrotetraphenylpyrrol

wurde erhalten durch Eintragen von Tetraphenylpyrrol in viel rauchende Salpetersäure, die sich dadurch stark erwärmte. Die tiefbraun gefärbte Lösung goss ich nach längerem Stehen in Wasser, krystallisirte den schwach gelb gefärbten Niederschlag einige Male aus Eisessig um und erhielt so hellgelb gefärbte Nädelchen, die bei der Analyse folgende Resultate ergaben:

0.1231 g Substanz gaben 13.7 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 755 mm Druck.

0.1742 g Substanz gaben 0.3883 g Kohlensäure und 0.0502 g Wasser.

	Berechnet für $C_4[C_6H_4(NO_2)]_4NH$	Gefunden
N	12.70	12.88 pCt.
C	60.98	60.80 »
H	3.08	3.20 »

Der Körper ist in Alkohol schwer löslich, er wird beim Erhitzen unter Feuererscheinung zersetzt; mit concentrirter Schwefelsäure er-

wärmt giebt er eine gelbe, dann grüne und endlich rothviolette Lösung. Durch Alkalien wird er in der Kälte nicht angegriffen, beim Erhitzen in eine schwarze Masse verwandelt. Er zeigt keinen eigentlichen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich bei 123° zu einer braun gefärbten Flüssigkeit. In Rücksicht auf diesen auffallend niedrigen Verflüssigungs- resp. Zersetzungspunkt lasse ich es dahingestellt, ob dem Körper etwa eine andere Constitution zukommt; vielleicht ist er ein Nitramin.

Durch die eben beschriebenen Verbindungen ist zur Genüge bestätigt, dass der beim Behandeln der Bidesyle mit Ammoniak entstehende Körper wirklich Tetraphenylpyrrol ist.

Analog diesem Prozess musste sich nun auch Aethyl- und Methyltetraphenylpyrrol darstellen lassen.

Aethyltetraphenylpyrrol.

0.5 g des Gemisches der beiden Bidesyle wurden mit 5 g 33 procentiger Aethylaminlösung 3—4 Stunden im Rohr auf 150° erhitzt und das Product aus Chloroform umkrystallisirt. F.-P. 221°, feine weisse Nädelchen aus Chloroform oder Benzol, Blättchen aus Eisessig.

Analyse:

0.2193 g Substanz gaben 7.1 ccm feuchten Stickstoff bei 10° und 753 mm Druck.

0.3011 g Substanz gaben 0.9950 g Kohlensäure und 0.1712 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
N	3.51	3.84 pCt.
C	90.22	90.11 »
H	6.26	6.32 »

Methyltetraphenylpyrrol.

0.5 g Bidesyl wurden mit 5 g 33 procentiger Methylaminlösung 4 Stunden im Rohr auf 150° erhitzt und das in grossen Blättern ausgeschiedene Product mehrmals aus Aether umkrystallisirt. Unter dem Mikroskop zeigt der Körper federförmig gruppirte Nädelchen, die mit schuppenartig über einandergelegten Blättern durchzogen sind. In Benzol ist er schon in der Kälte löslich, in Alkohol, Chloroform und Aether nur in der Wärme. F.-P. 214°.

Analyse:

0.3021 g Substanz gaben 9.4 ccm feuchten Stickstoff bei 12° und 755 mm Druck.

0.2555 g Substanz gaben 0.8459 g Kohlensäure und 0.1396 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
N	3.63	3.68 pCt.
C	90.38	90.29 »
H	5.98	6.07 »

Ein Pentaphenylpyrrol darzustellen gelang mir nicht. Bei 250° (im Rohr) ergab Anilin noch keine Einwirkung und bei höherem Erhitzen resultirte ein harziges, dunkelgefärbtes Product, aus dem durch sorgfältiges Reinigen nur unverändertes Bidesyl wieder gewonnen werden konnte.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

---

116. Erich Braun: Zur Kenntniss der Aldinbildung.

(Eingegangen am 25. Februar.)

Im Anschlusse an die Arbeiten, welche V. Meyer und ich [1]) unternommen haben, um die Bildung des Isoindols (Diphenylaldins) aufzuklären — bei seiner Entstehung bleibt das Verschwinden von zwei Atomen Wasserstoff noch immer unverständlich — habe ich einige Versuche ausgeführt, welche schon in unserer letzten Abhandlung [2]) angedeutet sind und die in Folgendem näher beschrieben werden sollen.

Die Beobachtung, dass bei der Reduction des Isonitrosoacetophenons in saurer Lösung nicht ein aldinartiger Körper, sondern das Salz eines α-Amidoketons entsteht, welches erst unter gewissen Bedingungen in das Diphenylaldin übergeht, liess die Frage aufkommen, wie sich das Monoxim des Benzils, aus welchem V. Meyer und ich mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung direct das Tetraphenylaldin erhalten hatten, gegen Reductionsmittel in saurer Lösung verhalten würde.

Schon H. Goldschmidt und N. Polonowska [3]) haben bei der Reduction des Benzilmonoxims in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam bei Gegenwart von Essigsäure eine Base erhalten, welcher sie die Formel

$$C_6H_5 . CH(OH) . CH(NH_2) . C_6H_5$$

zuschreiben, und zwar aus dem Grunde, weil sie aus Benzoïnoxim durch analoge Behandlung denselben Körper erhielten [4]).

---

[1]) Diese Berichte XXI, 19, 1269 und 1947.
[2]) Diese Berichte XXI, 1947.
[3]) Diese Berichte XXI, 488.
[4]) Diese Berichte XX, 492.

Reduction von Benzilmonoxim.

Ich unterwarf nun das Monoxim des Benzils der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure ganz in derselben Weise wie früher das Isonitrosoacetophenon. Nach dem völligen Ausfällen des Zinns aus dem Reactionsproducte erhielt ich das Chlorhydrat einer Base. Der so erhaltene Körper liess sich durch Umkrystallisiren nicht reinigen. Nach mehrmaligem Lösen desselben in kaltem Wasser und Verdunstenlassen der filtrirten Lösung wurde von dem Rückstande eine Chlorbestimmung ausgeführt, welche ergab, dass noch ein unreines Product vorlag.

0.1999 g Substanz lieferten 0.1224 g Chlorsilber, entsprechend 15.14 pCt. Chlor.

Berechnet ist

für $(C_6H_5.CO.CH(NH_2).C_6H_5)HCl$ 14.34 pCt. Chlor.
für $(C_6H_5.CH(OH).CH(NH_2).C_6H_5)HCl$ 14.23 pCt. Chlor.

Die einzige Methode, nach welcher der Körper gereinigt werden konnte, beruht darauf, dass das Chlorhydrat in concentrirter Salzsäure fast unlöslich ist. Es wurde daher in möglichst wenig Wasser gelöst und in die filtrirte klare Flüssigkeit ein langsamer Strom von Salzsäuregas geleitet. Allmählich schied sich das salzsaure Salz als flockiger, rein weisser Niederschlag aus, welcher abgesaugt, auf Thonplatten getrocknet und zur völligen Entfernung der anhaftenden Salzsäure mehrere Tage über Aetzkali stehen gelassen wurde. Der so erhaltene Körper zeigte einen Schmelzpunkt von 207 bis 209°. Die Analyse desselben ergab folgendes:

0.1594 g Substanz lieferten 0.0918 g Chlorsilber entsprechend 14.24 pCt. Chlor.

Diese Analyse konnte natürlich nicht entscheiden, welcher der beiden vorher angeführten Körper vorlag; das Chlorhydrat des Amidoketons

$$C_6H_5.CO.CH(NH_2).C_6H_5$$

oder des Goldschmidt'schen Diphenyloxäthylamins.

Es wurde daher jetzt aus dem Chlorhydrat die Base frei gemacht und zwar zeigte sich, dass sie — verschieden vom Esoamidoacetophenon — durch Natronlauge und durch Ammoniak in gleicher Weise abgeschieden wird. In beiden Fällen erhält man einen weissen Krystallbrei, welcher abgesaugt und über Schwefelsäure getrocknet wurde. Der so erhaltene weisse pulverige Körper zeigt keinen glatten Schmelzpunkt; derselbe liegt zwischen 60 und 70°. Der Körper ist in Wasser so gut wie unlöslich, in den anderen üblichen Lösungsmitteln dagegen löslich. Aus denselben kann er aber nicht krystallisirt erhalten werden, da er stets als gelbe amorphe Masse zurückbleibt. Nur einmal erhielt ich aus Aether eine winzige Menge feiner, filziger

Krystalle, welche jedoch auch noch nicht constant schmolzen, nämlich zwischen 105 und 109°.

Es musste daher die gefällte Base im rohen Zustande nach dem Trocknen direct der Analyse unterworfen werden:

I. 0.1897 g Substanz ergaben 0.5450 g Kohlensäure und 0.0906 g Wasser.

II. 0.1886 g Substanz ergaben 0.5450 g Kohlensäure und 0.1009 g Wasser.

III. 0.1363 g Substanz ergaben 0.3894 g Kohlensäure und 0.0738 g Wasser.

IV. 0.1464 g Substanz lieferten 8.5 ccm feuchten Stickstoff bei 23° C und 751 mm Druck.

	Gefunden				
	I.	II.	III.	IV.	
C	78.33	78.79	77.92	—	pCt.
H	5.32	5.94	6.02	—	»
N	—	—	—	6.46	»

	Berechnet		
	für $C_6H_5.CO.CH(NH_2).C_6H_5$	für $C_6H_5.CH(OH).CH(NH_2)C_6H_5$	
C	79.62	78.87	pCt.
H	6.16	7.05	»
N	6.64	6.57	»

Diese Analysen geben leider ebenfalls keinen sicheren Aufschluss darüber, welche der beiden oben genannten Basen vorlag; es konnte dies nicht überraschen, da der Körper eben auf keine Weise völlig rein erhalten werden konnte.

Um jedoch über die Identität beziehungsweise Verschiedenheit der von mir erhaltenen Base mit dem Diphenyloxäthylamin einigermaassen urtheilen zu können, stellte ich mir das letztere nach der Vorschrift von Polonowska dar, indem ich Benzilmonoxim in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam und Essigsäure behandelte. Ich erhielt auf diese Weise äusserst leicht und schön krystallisirt den betreffenden Körper:

$$C_6H_5 . CH(OH) . CH(NH_2) . C_6H_5.$$

Alle Eigenschaften desselben fand ich mit den von Goldschmidt und Polonowska angeführten in völliger Uebereinstimmung.

Ein Vergleich der beiden Körper, einerseits der freien Basen in Bezug auf ihre Schmelzpunkte, Krystallisationsfähigkeit und Löslichkeitsverhältnisse, andererseits ihrer salzsauren Salze und der aus denselben entstehenden Platinchloriddoppelsalze, veranlasst mich zu dem Schlusse, dass die von mir erhaltene Base mit der von Polonowska dargestellten nicht identisch ist.

Ich halte es daher für sehr wahrscheinlich, dass ich es mit dem α-Amidoketon

$$C_6H_5 . CO . CH(NH_2) . C_6H_5$$

zu thun habe.

Gleichviel nun, ob die eine oder die andere Base vorlag, es ist bewiesen, dass bei der Reduction des Benzilmonoxims in saurer Lösung kein aldinartiger Körper entsteht, während bei der Reduction in alkalischer Lösung Tetraphenylaldin gebildet wird.

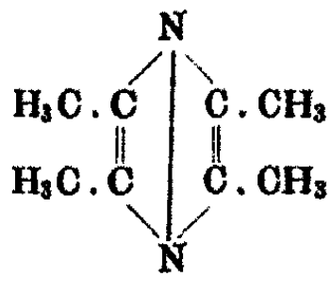
Reduction des Isonitrosoäthylmethylketons.

Nach den Resultaten, welche bei meinen Untersuchungen über die Reduction der Isonitrosoketone der aromatischen Reihe erhalten wurden, war es von grossem Interesse zu erfahren, ob die Reduction der Isonitrosoketone der Fettreihe ebenfalls in verschiedenen Phasen verläuft.

Zur Prüfung dieser Frage wählte ich das Isonitrosomethyläthylketon von V. Meyer und J. Züblin

$$CH_3 . CO . C : N(OH) . CH_3,$$

aus welchem bekanntlich durch Reduction das Tetramethylaldin (Dimethylketin)



erhalten worden ist.[1])

Dasselbe wurde mit Zinnchlorür und Salzsäure in derselben Weise wie das Isonitrosoacetophenon reducirt und das Reductionsproduct mit Schwefelwasserstoff völlig entzinnt[2]). Aus dem erhaltenen salzsauren Salze wird durch Alkali sofort das Tetramethylaldin abgeschieden.

Wenn man jedoch die saure, niemals alkalisch gemachte Lösung untersucht, so findet man, dass dieselbe ein Salz dieser Base noch nicht in Lösung enthält.

Zu diesem Zwecke muss man zunächst aus dem zinnfreien Rückstande durch häufige Extraction mit Aetheralkohol den zugleich gebildeten Salmiak völlig entfernen.

Es bleibt dann ein Chlorhydrat zurück, welches im Vacuum krystallisirt erhalten werden kann, welches an der Luft äusserst zer-

[1]) Gutknecht, diese Berichte XIII, 1116.

[2]) E. Braun und V. Meyer, diese Berichte XXI, 1948.

fliesslich ist und sich dadurch wesentlich von dem salzsauren Tetramethylaldin unterscheidet, das schön krystallisirt und völlig luftbeständig ist.

Noch deutlicher tritt die Verschiedenheit in dem Platinchloriddoppelsalze hervor. Versetzt man die concentrirte wässrige Lösung des Chlorhydrates mit Platinchlorid, so scheiden sich im Vacuum über Schwefelsäure allmählich derbe, dunkelrothe Krystalle aus. Dieselben sind leicht in Wasser löslich. Sie wurden im Luftbade bei 70—80° bis zu constantem Gewicht getrocknet und darauf der Analyse unterworfen:

I. 0.0849 g Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0.0354 g Platin, entsprechend 41.69 pCt. Platin.

II. 0.1490 g Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0.0616 g Platin, entsprechend 41.34 pCt. Platin.

III. 0.1794 g Substanz lieferten 10.2 ccm feuchten Stickstoff bei 24°C. und 746.5 mm Druck.

IV. Eine Chlorbestimmung wurde durch Glühen des Salzes mit reinem Aetzkalk ausgeführt: 0.1433 g Substanz ergaben 0.1685 g Chlorsilber, entsprechend 29.10 pCt. Chlor.

Es wurden also folgende Procentzahlen gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	
Pt	41.69	43.34	—	—	pCt.
N	—	—	6.26	—	»
Cl	—	—	—	29.10	»

Berechnet

	für $C_8H_{12}N_2 . 2HCl . PtCl_4$	für $[CH_3.CO.CH(NH_2).CH_3.HCl]_2PtCl_4$
Pt	35.95	33.62 pCt.
N	5.11	4.78 »
Cl	38.87	36.35 »

Aus den Analysen geht demnach hervor, dass weder das Platinchloriddoppelsalz des salzsauren Tetramethylaldins

$$C_8H_{12}N_2 . 2HCl$$

noch dasjenige des zu erwartenden salzsauren α-Amidoketons

$$CH_3 . CO . CH(NH_2) . CH_3 . HCl$$

vorlag.

Ueberhaupt ergeben die Analysen das merkwürdige Resultat, dass auf 1 Atom Platin nur 4 Atome Chlor in dem Salze enthalten sind, während in den normalen Platinchloriddoppelsalzen auf 1 Atom Platin 6 Atome Chlor kommen.

Indem man nämlich den für Platin gefundenen Mittelwerth zu Grunde legt, erhält man zwischen 1 Atom Platin 4 Atomen Chlor und 2 Atomen Stickstoff folgendes berechnete Atomverhältniss:

$$Pt : Cl_4 : N_2 = 41.51 : 29.92 : 5.90.$$

Gefunden wurde das Verhältniss:

41.51 : 29.10 : 6.26.

Man könnte daher vermuthen, dass hier in analoger Weise, wie dies bei dem Platinchloriddoppelsalze des salzsauren Pyridins leicht geschieht, ein Platosochlorid gebildet sei.

Aus dem ursprünglich entstandenen Doppelsalze des α-Amidoketons

$$(C_4H_9NO . HCl)_2 . PtCl_4$$

würden demnach 2 Molekeln Salzsäure abgespalten, und weiter beim Trocknen über Schwefelsäure durch innere Anhydridbildung 2 Molekeln Wasser ausgetreten sein:

$$(C_4H_9NO . HCl)_2 . PtCl_4 = 2\,HCl + 2\,H_2O + (C_4H_7NCl)_2 . PtCl_2.$$

Die für die Verbindung

$$(C_4H_7NCl)_2 . PtCl_2$$

berechneten Procentzahlen sind folgende:

Pt	41.30 pCt.
N	5.87 »
Cl	29.77 »

In den oben angeführten Analysen wurde gefunden:

Pt	41.51 pCt.
N	6.26 »
Cl	29.10 »

Wenn auch wohl mit Sicherheit die Richtigkeit der im Vorhergehenden angenommenen Bildung des Platindoppelsalzes nicht behauptet werden kann, so ist doch die Verschiedenheit desselben von dem des Tetramethylaldins[1]) unzweifelhaft, und damit zugleich der Beweis erbracht, dass das Tetramethylaldin bei der Reduction des Isonitrosomethyläthylketons nicht sogleich gebildet wurde.

Es folgt also aus dieser Untersuchung, dass auch die Aldine der Fettreihe nicht direct durch Reduction der Isonitrosoketone entstehen, wenn in saurer Lösung gearbeitet wird.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

---

[1]) Treadwell, diese Berichte XIV, 1469.

117. Edward Gudeman: Zur Kenntniss der Aldinbildung.

(Eingegangen am 25. Februar.)

Um zu prüfen, ob für die höchst merkwürdige Umwandlung, die der Bildung des Isoindols aus Isonitrosoacetophenon nach den Untersuchungen von E. Braun und V. Meyer[1]) vorausgehen, die Anwesenheit des isolirten, mit einem * bezeichneten Wasserstoffatoms, $C_6H_5.CO.C(NOH)H^*$, nothwendig ist, habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. V. Meyer das nächste Homologe des Isonitrosoacetophenons der Reduction unterworfen. Ich gewann dasselbe aus Methylbenzoylessigäther (welchen ich ohne Anwendung von Druckflaschen bequem in offenen Gefässen darstellen konnte[2]), nach der Nitrosirungsmethode von V. Meyer[3]), welche auch Dr. v. Pechmann[4]), der Entdecker des homologen Isonitrosopropiophenons (von dessen Untersuchung ich beim Beginn der meinigen keine Kenntniss hatte), benutzt hat.

Das Keton, $C_6H_5.COC(NOH)CH_3$, krystallisirt aus heissem Wasser in centimeterlangen Nadeln, schmilzt bei 114° C., löst sich intensiv gelb in Alkalien, destillirt in kleinen Mengen unzersetzt und ergab bei der Analyse:

0.2032 g Substanz gaben 0.4943 g Kohlensäure und 0.1075 g Wasser.

0.1971 g Substanz gaben 13.8 ccm feuchten Stickstoff, bei 755 mm Druck und 12° C.

	Ber. für $C_9H_9NO_2$	Gefunden
C	66.26	66.34 pCt.
H	5.51	5.85 »
N	8.58	8.37 »

Sein Oxim, $C_6H_5C(NOH)C(NOH)CH_3$, das Methylphenylglyoxim, erhielt ich aus dem Phenon mittelst salzsaurem Hydroxylamin. Es bildet kleine, weisse Nadeln vom Schmp. 231—233° C. und ist in kleinen Mengen unzersetzt flüchtig.

Die Analyse ergab:

0.1528 g Substanz gaben 18.7 ccm feuchten Stickstoff, bei 747 mm Druck und 8° C.

	Ber. für $C_9H_{10}N_2O_2$	Gefunden
N	14.64	14.51 pCt.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 19, 1269, 1947.

[2]) Perkin und Calman, Journ. d. Chemie Soc. 49, 156.

[3]) Diese Berichte X, 2075.
Wleugel, diese Berichte XV, 1350.
Ceresole, diese Berichte XV, 2076.

[4]) Diese Berichte XXI, 2119.

Gegen Zinnchlorür und Salzsäure verhält sich das Isonitrosopropiophenon vollständig anders als das Claisen'sche, von E. Braun und V. Meyer untersuchte Isonitrosoacetophenon; während letzteres glatt zur Amidoverbindung reducirt wird, geht das sonst so ähnliche Homologe ebenso glatt in Acetylbenzoyl[1]), $C_6H_5COCOCH_3$ und Hydroxylamin über.

Diese Spaltung tritt selbst dann ein, wenn nur ganz wenig Salzsäure dem Zinnchlorür zugesetzt wird. Das Diketon siedet bei 214° C., zeigt alle von v. Pechmann und Müller beschriebene Eigenschaften und gab mit Hydroxylamin das oben beschriebene Glyoxim.

Mit Natriumamalgam in wässerig-alkalischer Lösung reducirt, gab das Isonitrosopropiophenon ein gelbes Oel, welches nach dem Ausschütteln mit Aether, im Exsiccator getrocknet, die Base $2[C_6H_5COCH(NH_2)CH_3] - H_2O - H_2$ darstellt, die dem von E. Braun und V. Meyer beschriebenen Zwischenproduct entspricht.

Die Analyse ergab:

0.2014 g Substanz gaben 0.5770 g Kohlensäure und 0.1194 g Wasser.

0.2000 g Substanz gaben 16.4 ccm feuchten Stickstoff bei 746 mm Druck und 8° C.

	Ber. für $C_{18}H_{18}N_2O$	Gefunden
C	77.70	78.14 pCt.
H	6.48	6.59 »
N	10.07	9.72 »

Diese Base ist noch viel veränderlicher als die von E. Braun und V. Meyer beschriebene; im trockenen Zustande ändert sie sich zwar nicht; nach tagelangem Stehen im Exsiccator zeigt sie Krystallansätze, doch ändert sich dabei ihre Zusammensetzung nicht, dagegen wird die durch Säuren und Alkalien in bald orange, bald rothe, bald farblose Producte umgewandelt.

In concentrirter Salzsäure löst sie sich unter Auftreten einer tief orangerothen Lösung, aus welcher durch Wasser ein rosenrother neutraler Körper gefällt wird, während eine Lösung bleibt, aus der Soda eine weisse, in starkem Alkali lösliche Base fällt; aus Alkohol krystallisirt diese in Nädelchen vom Schmp. 106—108° C.

Die oben beschriebene, von mir analysirte Base erleidet also sehr rasch Veränderungen, welche zu sehr verschiedenen Producten führen.

Die Bedingungen der Bildung der einzelnen Producte, welche in wechselnden Mengen auftreten, wurden nicht weiter ermittelt. Offenbar finden ähnliche Wasser- und Wasserstoffabspaltungen statt, wie sie bei der Bildung des Isoindols erkannt worden sind, doch geht die Reaction hier in weniger glatter Weise vor sich als dort, wo einzelne Stadien derselben erforscht werden konnten.

---

[1]) v. Pechmann und Müller, diese Berichte XXI, 2119.

Das hauptsächliche Ergebniss dieser Untersuchung besteht in der Erkenntniss von dem wesentlich modificirenden Einflusse, welchen die Methylgruppe ausübt, wenn sie das isolirte Wasserstoff H* im Keton $C_6H_5COC[NOH]H^*$ ersetzt. Sie macht die sonst fast quantitativ verlaufende Reduction in saurer Lösung unausführbar, ermöglicht dagegen die glatte Reduction in alkalischer Lösung, welche bei dem niederen Homologen, dem Claisen'schen Keton, $C_6H_5COC(NOH)H$, umgekehrt nicht gelingt, sondern nur zur Bildung kleiner Mengen amorpher Substanzen führt.

Schliesslich möchte ich nicht verfehlen, Hrn. Geh.-Rath Prof. V. Meyer auch an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen für die Freundlichkeit, mit der er mir bei diesen Versuchen mit Rath und That jederzeit zur Seite gestanden.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

---

118. Karl Auwers und Victor Meyer: Bemerkung zu der Abhandlung E. Beckmann's: »Zur Isomerie der Oximidoverbindungen. — Isomere monosubstituirte Hydroxylamine«.

(Eingegangen am 1. März.)

Von der uns eben zugegangenen Abhandlung E. Beckmann's [1]) in Heft 3 der »Berichte« haben wir mit lebhaftem Interesse Kenntniss genommen. Die von ihm entdeckten Thatsachen bezüglich der Isomerie der Benzaldoxime beweisen aufs Neue die eminente Tragweite einer eingehenden Erforschung der Natur der Oxime, die auch uns seit längerer Zeit beschäftigt.

Während wir mit Spannung den weiteren Forschungen Beckmann's über die Oxime des Bittermandelöls entgegensehen, möchten wir an den verehrten Collegen jedoch die Bitte richten, uns diejenigen über die Stereochemie der Oxime des Benzils freundlichst überlassen zu wollen.

Wir haben — aus ganz denselben Erwägungen wie Beckmann, um nämlich das daraus abzuspaltende Benzylhydroxylamin zu untersuchen — eine Arbeit über die Benzylderivate dieser Oxime vor längerer Zeit begonnen, und dies auch bereits vor einigen Monaten angekündigt [2]). Wenn dieselbe noch nicht vollendet ist, sondern sich bis

---

[1]) Diese Berichte XXII, 429.

[2]) Diese Berichte XXI, 3529.

jetzt erst auf die im Folgenden erwähnten Punkte erstreckt, so liegt der Grund dafür darin, dass uns inzwischen die Darstellung des isomeren Benzilmonoxims, und des von unserer Theorie geforderten dritten Benzildioxims gelungen ist, (s. die Abhandlung in diesem Hefte) und die Untersuchung dieser für uns höchst wichtigen Thatsachen unsere Zeit fast völlig in Anspruch nahm.

Ueber die bisherigen Ergebnisse unserer Untersuchung der Benzylderivate der Benziloxime möge in Kürze Folgendes mitgetheilt werden.

Bei der Benzylirung des α-Benzildioxims entstehen zwei Körper von der Zusammensetzung des Dioximdibenzyläthers, welche nach ihren Eigenschaften als die völligen Analoga des Dimethyläthers des α-Dioxims und seines »nichtätherartigen« Isomeren erscheinen. Die eine Substanz, welche sich mit concentrirter wässriger Salzsäure verbindet, schmilzt bei 104—105°; Salzsäure spaltet bei höherer Temperatur — 100° — aus ihr Benzil ab. Die isomere Verbindung, welche kein Chlorhydrat liefert, schmilzt bei 153—154° und wird durch Salzsäure bei 100° nicht gespalten, sondern in die entsprechende Dibenzylverbindung des β-Benzildioxims übergeführt.

Letztere Substanz, deren Schmelzpunkt bei 59—60° liegt, wird in reichlicher Menge bei der Benzylirung des β-Benzildioxims gebildet. Den bei dieser Reaction unzweifelhaft gleichzeitig entstehenden isomeren β-Dioximdibenzyläther gelang es bis jetzt noch nicht zu isoliren.

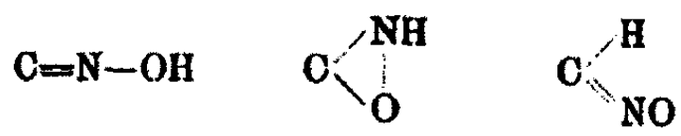
Gleichzeitig hatten wir begonnen, die Einwirkung des von Janny und dem Einen von uns dargestellten Benzylhydroxylamins auf Benzil zu untersuchen. Bei der Digestion einer alkoholischen Lösung von Benzil mit salzsaurem Benzylhydroxylamin auf dem Wasserbade erfolgt nach kurzer Zeit die Abscheidung einer schön krystallisirenden Verbindung, welche der Analyse zufolge ein benzylirtes Benzilmonoxim ist. Die Substanz schmilzt bei 114—115° und ist verschieden von dem Product, welches man bei der Benzylirung des α-Benzilmonoxims erhält; Schmelzpunkt 94°.

Die Gewinnung von Benzylhydroxylamin aus den verschiedenen erwähnten Benzylderivaten durch Erhitzen derselben mit Salzsäure ist uns, wie auch Beckmann, bisher noch nicht gelungen, doch werden die betreffenden Versuche — denen wir, wie Beckmann, hohe theoretische Wichtigkeit beilegen — von uns fortgesetzt.

Die weitere Bearbeitung des von ihm erschlossenen Gebietes der isomeren Benzaldoxime gern Hrn. Beckmann allein überlassend, enthalten wir uns zur Zeit jeder Discussion der von ihm erhaltenen Ergebnisse. Nach seiner Ansicht ist die Isomerie der beiden Benzaldoxime durch eine verschiedene Structur der darin enthaltenen Isonitrosogruppe bedingt. Wenn diese nach seinen Versuchen sehr wohl

möglich erscheinende Ansicht die rechte sein sollte, so beeinflusst dies indess doch unsere für die Benziloxime gezogenen Schlüsse nicht. Das nächste hier in Betracht zu ziehende Analogon des Benzils ist nicht das Bittermandelöl, sondern das Benzophenon, und die in unserer neusten Abhandlung mitgetheilten ausführlichen Versuche über das Oxim dieses Körpers zeigen, dass die beim Benzaldoxim maassgebenden Verhältnisse hier in keiner Weise zutreffen. Eine stereochemische Isomerie, wie sie bei den Benzilderivaten besteht, ist beim Benzophenon theoretisch unmöglich, und in der That beweisen die Versuche das Nichtbestehen einer solchen, während bei den Derivaten des Benzils, gemäss den durchaus anderen Verhältnissen der räumlichen Lagerung, unsere Theorie durch immer neue Thatsachen bestätigt wird.

Zudem wolle man noch das Folgende bedenken. Wir selbst haben bereits die möglichen Gruppirungen



eingehend in Erwägung gezogen. Beckmann fügt diesen noch die Discussion eines Complexes mit 5werthigem Stickstoff:

hinzu. Sollten derartige Verhältnisse bei den isomeren Benzaldoximen maassgebend sein, so sind sie es doch bei den isomeren Benzildioximen nicht. Man erinnere sich unserer früheren Untersuchungen, u. a. derjenigen über die Oxydation der beiden Benzildioxime, welche, bei gewöhnlicher Temperatur mit Ferricyankalium ausgeführt, beide Dioxime in dasselbe Oxydationsproduct (Dioxim minus 2H) überführt. Hätte die in den Benziloximen vorkommende Gruppe CHNO im einen Falle die Structur C=N—OH, im anderen aber eine der vier anderen oben in Betracht gezogenen, so müssten nicht identische, sondern isomere Oxydationsproducte aus den beiden Dioximen erhalten werden.

Die Existenz derartig verschieden constituirter Gruppen CHNO, welche in den Benzildioximen selbst nicht vorliegen, kann indessen sehr wohl in den Alkyläthern derselben und deren Isomeren (wir bezeichneten dieselben als »nicht ätherartige« Isomere[1]) angenommen

[1]) Der Ausdruck ist vielleicht nicht ganz bezeichnend; wir wollten damit ausdrücken, dass diese Verbindungen im Gegensatz zu den »wahren Aethern« bei der Behandlung mit Salzsäure kein Benzil liefern.

werden. In ihrem Verhalten gegen Salzsäure stimmen die beiden Paare von Dimethyläthern der Benzildioxime nämlich insofern mit den isomeren Benzaldoximbenzyläthern überein, als von jedem Paar zusammengehöriger Aether der eine sich mit Salzsäure verbindet, der andere aber nicht. Die von demselben Dioxim sich ableitenden Aether — z. B. (α_1) und (α_2) — wären dann, wie wir dies stets angenommen, structurverschieden; je zwei entsprechende Aether der verschiedenen Dioxime — z. B. (α_1) und (β_1) — dagegen stereochemisch isomer.

Maassgebend ist endlich noch das Folgende: Sämmtliche isomeren Oxime des Benzils können aus Benzil und Hydroxylamin bei gewöhnlicher Temperatur erhalten werden, während das Beckmann'sche Isobenzaldoxim aus dem gewöhnlichen mittelst rauchender Schwefelsäure oder gasförmiger Salzsäure entsteht. Bei Einwirkung dieser energisch wirkenden Reagentien erscheint die Bildung eines structurverschiedenen Isomeren recht wohl möglich, während bei der ersteren Reaction nach zahllosen Erfahrungen (besonders auch nach unseren neusten Beobachtungen über das Benzophenon) sich immer normale Oxime mit der Gruppe C=N—OH bilden.

Wir erblicken nach alledem in den höchst interessanten Beobachtungen Beckmann's nichts, was gegen unsere Auffassung der isomeren Benziloxime spricht, welche vielmehr durch zahlreiche neue Befunde immer wieder gestützt worden ist. Wir werden indessen unsere Bemühungen zur weiteren Prüfung derselben nach allen Richtungen fortsetzen und zumal auch ferner unser Augenmerk auf die Abspaltung von Benzylhydroxylamin aus den benzylirten Benziloximen richten.

Weiter beschäftigt uns eine eingehende Untersuchung der den Benziloximen so nahe stehenden Oxime des Phenanthrenchinons. Der Eine von uns hat in Gemeinschaft mit Hrn. R. Stierlin bereits das bisher noch unbekannte Dioxim desselben dargestellt, welches gelbliche, bei 194° schmelzende, mikroskopische Prismen bildet. Eine eingehende Untersuchung der Oxime dieses Chinons möchten wir uns vorbehalten.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

119. A. Wohl und W. Marckwald: Ueber Condensationsproducte aus Amidoacetal. I.

(Eingegangen am 25. Februar.)

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.]

Vor etwa Jahresfrist berichtete A. Wohl[1]) in einer vorläufigen Mittheilung über die Einwirkung des alkoholischen Ammoniaks auf Monochloracetal, die ihn zum einfachsten Vertreter einer neuen Klasse von primären Basen dem Amidoacetal, $NH_2CH_2CH(OC_2H_5)_2$, geführt hatte und stellte weitere Versuche zur Gewinnung des zugehörigen Amidoaldehyds und Aldins in Aussicht. Zwei Monate darauf veröffentlichte Hr. L. Wolff[2]) eine ausführlichere Abhandlung über den gleichen Gegenstand und behielt sich ebenfalls Versuche zur Gewinnung des Aldins vor. Mit Rücksicht darauf, dass sich Hr. L. Wolff bereits seit längerer Zeit mit Untersuchungen in der Ketinreihe beschäftigt hat, ist trotz der Priorität der erstgenannten Veröffentlichung auf die Fortsetzung dieser Versuche verzichtet worden.

Dagegen haben die Verfasser vor einiger Zeit gemeinschaftlich das Studium der Acetalbasen nach einer andern Richtung hin begonnen. Die leichte Umwandlung der Acetale in Aldehyde unter dem Einfluss von Säuren, die grosse Geneigtheit der Aldehyde zu Condensationen und die Leichtigkeit, mit der man in die Amidogruppe zu Condensationen geeignete Radikale einführen kann, liessen die Amidoacetale als ein besonders geeignetes Ausgangsmaterial zur Bildung stickstoffhaltiger Ringe erscheinen. Die bisher durchgeführten Versuche haben diese Vermuthung durchaus bestätigt und gestatten wir uns zunächst über einige Verbindungen zu berichten, zu denen wir, ausgehend vom Phenylthiobarnstoff unserer Base, gelangt sind.

Ueber die Eigenschaften des Amidoacetals haben wir den Beobachtungen, die in den oben erwähnten Abhandlungen mitgetheilt sind, nur wenig nachzutragen. Das salzsaure Salz der Base kann man leicht rein und in langen Nadeln krystallisirt erhalten, wenn man die wässrige Lösung des Amins mit der Säure sorgfältig neutralisirt und auf dem Wasserbade concentrirt; nur der geringste Ueberschuss an Säure führt die früher beobachtete Bräunung und hygroskopische Beschaffenheit des Salzrückstandes herbei. Das Pikrat der Base scheidet sich beim Versetzen einer alkoholischen Lösung mit Pikrinsäure in gelben, schwer löslichen Nädelchen ab, die bei 142—143° schmelzen. Die Untersuchung der physiologischen Wirkungen der Base hat Hr. Prof. Zuntz zur Zeit in Angriff genommen und soll über die Resultate derselben später berichtet werden.

[1]) Diese Berichte XXI, 616.

[2]) Diese Berichte XXI, 1481.

Acetalyl[1])-Phenylthioharnstoff,

$$\begin{array}{l} NHC_6H_5 \\ \dot{C}S \\ \dot{N}HCH_2CH(OC_2H_5)_2. \end{array}$$

Man erhält diese Verbindung leicht und glatt beim Vermischen gleicher Theile Phenylsenföl und Amidoacetal; das ölige Gemenge erhitzt sich stark und erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallkuchen, der in Aether, Benzol, Chloroform und heissem Alkohol leicht, in Wasser und Ligroïn nicht löslich ist. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt die Verbindung in weissen Nadeln, die bei 96° schmelzen und bei der Analyse folgende Werthe ergaben:

	Ber. für $C_{13}H_{20}N_2SO_2$	Gefunden I.	II.	III.	
S	11.94	—	12.12	12.16	pCt.
N	10.44	10.80	—	—	»

Condensation des Acetalylphenylthioharnstoffs.

Zur Ueberführung der Acetal- in die Aldehydgruppe wurde der Phenylthioharnstoff des Acetalylamins mit der fünffachen Menge etwa 30 procentiger Schwefelsäure am Rückflusskühler eine halbe Stunde gekocht. Dabei bildet sich unter Abspaltung von Alkohol eine neue Verbindung, die beim Erkalten der Lösung auskrystallisirt und auf Zusatz von Wasser noch reichlicher gefällt wird. Die nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser völlig reine Substanz stellt lange weisse Nadeln dar, die in Wasser und Alkohol in der Hitze ziemlich leicht, in der Kälte nur wenig löslich sind und sich auch in den meisten übrigen Lösungsmitteln in der Kälte nur wenig lösen. Der Körper, der bei 181° schmilzt, besitzt die Zusammensetzung $C_9H_8N_2S$.

	Ber. für $C_9H_8N_2S$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	61.36 [2])	61.48	—	—	—	pCt.
H	4.55	4.51	—	—	—	»
N	15.91	—	16.40	—	—	»
S	18.18	—	—	17.76	18.01	»

[1]) Wir möchten vorschlagen den einwertigen Rest des Acetals $(CH(OC_2H_5)_2CH_2)^1$ kurz Acetalyl zu benennen; das Amidoacetal wäre dann als Acetalylamin, die daneben entstehende sekundäre Base als Diacetalylamin zu bezeichnen etc.

[2]) Da sich beim Erhitzen dieser Verbindungen sehr schwer verbrennliche Kohle abscheidet, musste diese wie alle folgenden Verbrennungen im Sauerstoffstrome ausgeführt werden.

Die Verbindung zeigt saure Eigenschaften, löst sich leicht in verdünnten wässrigen Alkalien, ist jedoch in wässrigem Ammoniak unlöslich. Aus vielen Metallsalzlösungen, theilweise auch aus schwach saurer Lösung werden unlösliche, meist noch beim Kochen mit Wasser beständige Metallsalze gefällt. So liefern Quecksilberoxydnitrat und Zinnchlorür weisse, Kupfersulfat schmutzig graue, Bleiessig gelbe, Silbernitrat schwach gelblich gefärbte Niederschläge.

Das Silbersalz wurde analysirt und erwies sich nach der Formel $C_9H_7N_2SAg$ zusammengesetzt.

Ber. für $C_9H_7N_2SAg$		Gefunden
Ag	38.16	38.49 pCt.

Mit Platinchlorid liefert die alkoholische Lösung ein krystallinisches, tief roth gefärbtes Additionsproduct von der Zusammensetzung $(C_9H_8N_2S)_2PtCl_4$.

Ber. für $C_{18}N_{16}N_4S_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	28.25	28.29 pCt.
Cl	20.57	20.43 »

Eine Verbindung $C_9H_8N_2S$ kann aus dem Acetalylphenylthioharnstoff, nur entsprechend der Gleichung:

$$C_{13}H_{20}N_2SO_2 - 2\,C_2H_6O = C_9H_9N_2S$$

unter Abspaltung von 2 Molekülen Alkohol entstanden sein; es ist demnach die zunächst gebildete Aldehydgruppe sofort unter Wasseraustritt in Reaction getreten.

Für die Art der erfolgten Condensation boten sich mehrere Möglichkeiten. Zunächst war allerdings nach allen bisher in ähnlichen Fällen gemachten Beobachtungen zu erwarten, dass der Aldehyd in der tautomeren Form:

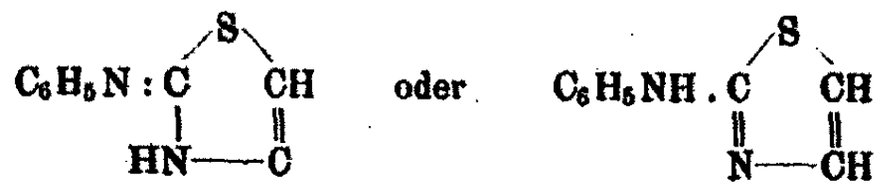
$$\begin{array}{l} NHC_6H_5 \\ \dot{C}S \\ \dot{N}H.CH = CH(OH) \end{array}$$

reagiren, also unter Abspaltung eines der leicht beweglichen Wasserstoffatome des Moleküls einen Ring mit doppelter Kohlenstoffbindung bilden würde. Dagegen mussten verschiedene Verbindungen entstehen, e nachdem der austretende Wasserstoff einer der beiden Imidogruppen, der Phenylgruppe oder der Hydrosulfürgruppe entstammte, letzteres falls nämlich der Thioharnstoff, wie so häufig, in einer der beiden tautomeren Formen:

$$\begin{array}{l} \ddot{N}C_6H_5 \\ \dot{C}SH \\ \dot{N}HCH = CH(OH) \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} \dot{N}HC_6H_5 \\ \dot{C}SH \\ \ddot{N}.CH = CH(OH) \end{array}$$

in Reaction getreten war.

Der letztgenannten Auffassung gemäss wäre unsere Verbindung ein Thiazolderivat von der Formel:



gewesen. Wir hatten einen solchen Verlauf der Reaction zunächst vermuthet, sahen unsere Vermuthung jedoch durch die Eigenschaften der Substanz, zumal die saure Natur derselben, für die bei Annahme dieser Constitution jede Erklärung fehlte, durchaus nicht bestätigt. Endgültig widerlegt wurde dieselbe durch eine inzwischen erschienene ausführlichere Arbeit von Hantzsch[1]) über die Verbindungen der Thiazolreihe.

Hantzsch's Angaben zeigen die völlige Verschiedenheit des von ihm auf einem anderen Wege erhaltenen Phenylamidothiazols, das wie zu erwarten eine starke Base darstellt, von der von uns beschriebenen Substanz; da nun derselbe nachgewiesen hat, dass sein Phenylamidothiazol die beiden oben dargestellten tautomeren Formen repräsentirt, sind beide Formeln für unsere Verbindung ausgeschlossen.

Ein Eingreifen des Aldehyds in die Orthostellung der Phenylgruppe erschien höchst unwahrscheinlich, da es zur Bildung eines siebengliedrigen Ringes geführt hätte; ebensowenig durfte man nach den bisherigen Erfahrungen die leichte Bildung eines dreigliedrigen Ringes erwarten, wie er entstanden sein würde durch Abspaltung des Wasserstoffatoms derjenigen Imidogruppe, die dem ursprünglichen Molekül des Acetalylamins angehört.

Mehr Wahrscheinlichkeit hatte die Annahme, dass dieses Wasserstoffatom unter Zusammentritt zweier Molekeln und Bildung eines Ketinringes entsprechend der Formel:

$$C_6H_5NHCS-N-CH=CH$$
$$CH=CH-N-CSNHC_6H_5$$

reagirt hätte; eine solche Substanz würde aber nicht das einfache Moleculargewicht, auf das die Zusammensetzung des Silbersalzes hinwies, sondern das doppelte besitzen müssen. Eine Moleculargewichtsbestimmung nach der Raoult'schen Methode stellte indessen unzweifelhaft fest, dass unserer Verbindung die einfache Formel $C_9H_8N_2S$ zukommt.

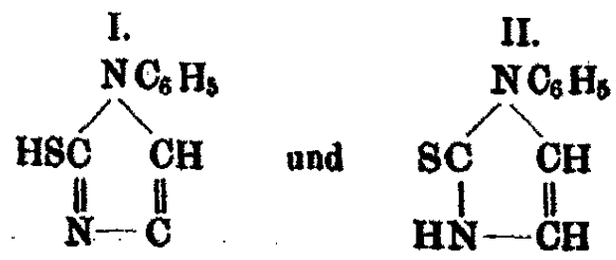
Moleculargewichtsbestimmung.

In 30.80 g Eisessig wurden 0.3476 g der Substanz eingetragen und hierdurch eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.25° C. bewirkt; auf Zusatz von weiteren 0.2535 g Substanz sank der Gefrierpunkt

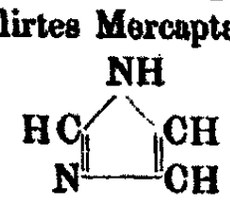
[1]) Ann. Chem. Pharm. 249, 47.

insgesammt um 0.44° C. Aus der ersten Beobachtung berechnet sich das Moleculargewicht zu 176, aus der zweiten zu 173, statt zu 176, wie es die Formel $C_9H_8N_2S$ verlangt.

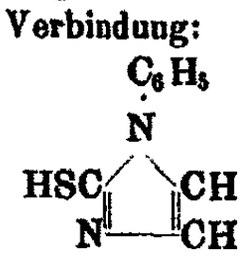
Nach alledem blieb nur noch die Annahme übrig, dass der Wasserstoff der anderen ursprünglich dem Molekül des Phenylsenföls angehörigen Imidogruppe in Reaction getreten war und zur Bildung einer Verbindung geführt hatte, für die, je nachdem der Thioharnstoff in der einen oder anderen tautomeren Form aufgetreten war, die beiden Formeln:



möglich erschienen. Es mag an dieser Stelle vorweggenommen werden, dass alle folgenden Versuche unzweideutig für diese Art der Condensation und die Mehrzahl der Fälle für die durch Formel I dargestellte Constitution unserer Verbindung sprechen. Sie ist demnach als ein am Stickstoff phenylirtes Mercaptan einer Base:



aufzufassen, welche zum Pyrrol in demselben Verhältnis steht wie z. B. das Pyridin zum Benzol. Für diese Körperklasse hat kürzlich Hantzsch[1]) den Namen Imidazole vorgeschlagen, den wir ebenso wie die von demselben Autor eingeführte Benennung der Substitutionsproducte je nach der Stellung durch α, β, μ und ν gern acceptiren. Demnach müssen wir die Verbindung:



als ν-Phenylimidazolyl-μ-mercaptan bezeichnen.

In der That zeigt nun diese Verbindung den ausgesprochenen Charakter eines Mercaptans, denn erst die Annahme einer Hydrosulfürgruppe erklärt angezwungen die saure Natur derselben; zwar kann auch der an Stickstoff gebundene Wasserstoff häufig mehr oder minder aciden Charakter zeigen, aber es sind bisher keine Imidoverbindungen bekannt geworden, die gegen Wasser beständige Alkalisalze zu liefern im Stande wären. Ferner giebt die beschriebene Verbindung Metallsalze, die in der Farbe wie im chemischen Ver-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 249, 4.

halten den gewöhnlichen Mercaptiden ausserordentlich ähnlich sind, und zeigt die für Merkaptane charakteristische Eigenschaft, mit concentrirter Schwefelsäure schon in der Kälte augenblicklich schweflige Säure zu entwickeln. Diese Beobachtung ist um so beweiskräftiger, als sowohl die Ausgangssubstanz wie die weiter unten beschriebenen Derivate mit concentrirter Schwefelsäure selbst in der Hitze keine schweflige Säure bilden, sofern sie nicht selbst die unveränderte Hydrosulfürgruppe enthalten.

ν-Phenyl-imidazolyl-μ-methylsulfid und -sulfon.

Eine endgültige Entscheidung darüber, ob das ersetzbare Wasserstoffatom unserer Annahme gemäfs an den Schwefel gebunden war oder nicht, musste die Einführung eines Alkylrestes an die Stelle desselben liefern. Es wurden deshalb moleculare Mengen von Mercaptan und Natriumhydroxyd in alkoholischer Lösung mit einem geringen Ueberschuss von Jodmethyl am Rückflusskühler bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction gekocht. Nach dem Abdunsten der Hauptmenge des Alkohols schied sich auf Zusatz von Wasser ein Oel ab, das nach eintägigem Stehen über Schwefelsäure im Exsiccator zu einem Krystallkuchen erstarrte. Diese Substanz, die in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether und den meisten übrigen Lösungsmitteln sehr leicht löslich ist, wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser in feinen, weissen, bei 54° schmelzenden Krystallnadeln gefällt und besitzt die erwartete Zusammensetzung $C_9H_7N_2SCH_3$; eine Schwefelbestimmung ergab:

	Ber. für $C_{10}H_{10}N_2S$	Gefunden
S	16.84	16.73 pCt.

Die Verbindung ist eine wohl charakterisirte Base, löst sich in verdünnten Säuren leicht auf und wird aus der sauren Lösung durch Alkali unverändert gefällt. Das Nitrat ist in kaltem Wasser ausserordentlich schwer löslich und krystallisirt aus der heissen Lösung in feinen, weissen Nadeln aus. Mit Platin- und Goldchlorid giebt die Lösung dar Base amorphe Niederschläge, die nicht analysirt wurden, da das in Wasser und Alkohol schwer lösliche, aus heissem Alkohol in grossen, gelben Nadeln krystallisirende Pikrat der Base mehr zur Untersuchung einlud; eine Schwefelbestimmung ergab:

	Ber. für $C_{10}H_{10}N_2S \cdot C_6H_3N_3O_7$	Gefunden
S	7.64	7.77 pCt.

War das oben beschriebene Condensationsproduct ein Mercaptan, so musste die methylirte Verbindung ein Sulfid vorstellen; dafür sprachen einmal ihre basischen Eigenschaften, denn nach dem Ersatz der säurebildenden Hydrosulfür- durch die neutrale Methylsulfürgruppe musste der basische Charakter des stickstoffhaltigen Kerns wieder zur Geltung kommen. Ferner durfte man dann erwarten, dass sich die

Substanz wie alle Sulfide zum zugehörigen Sulfon oxydiren liess. Zu diesem Zwecke wurde dieselbe in einem erheblichen Ueberschuss von verdünnter Salpetersäure gelöst und einige Zeit auf dem Wasserbade digerirt. Es schieden sich einige Oeltröpfchen ab, die sich beim Erkalten und auf Zusatz von Wasser stark vermehrten und alsbald erstarrt, einen in Wasser schwer, in den meisten anderen Lösungsmitteln leicht löslichen, gegen Alkalien und Säuren indifferenten Körper darstellten. Die aus verdünntem heissen Alkohol in feinen gelben Nadeln krystallisirende Substanz schmilzt bei 115—116° und besitzt, wie eine Schwefelbestimmung zeigte, die Zusammensetzung des erwarteten Sulfons $C_9H_7N_2 . SO_2 . CH_3$.

	Ber. für $C_{10}H_{10}N_2SO_2$	Gefunden
S	14.41	14.62 pCt.

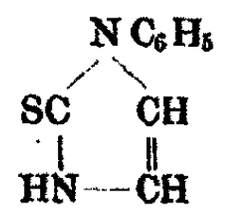
Durch die Gewinnung dieses durch seine chemischen und physikalischen Eigenschaften wohlcharakterisirten Sulfons scheint uns die oben dargelegte Auffassung von der Constitution des aus Acetalylphenylthioharnstoff erhaltenenen Condensationsproductes zur Evidenz erwiesen.

Einwirkung von Jodmethyl auf ν-Phenylimidazolyl-μ-mercaptan.

Zu der Methylverbindung, die durch die Oxydation zum Sulfon als Sulfid erwiesen worden ist, kann man auch auf einem anderen Wege gelangen. Lässt man nämlich die alkoholische Lösung des Mercaptans mit Jodmethyl 24 Stunden in der Kälte stehen, so fällt Aether aus der Lösung ein in weissen Nadeln krystallisirtes Additionsproduct, das nach dem Abfiltriren, Waschen mit Aether und Trocknen im Dampfbade völlig rein ist und bei 152° schmilzt; die Jodbestimmung zeigt, dass auf ein Molekül Mercaptan ein Molekül Jodmethyl addirt ist.

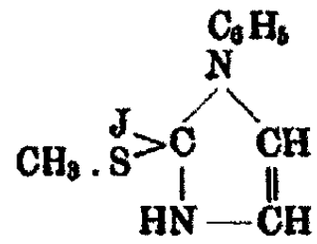
	Ber. für $C_{10}H_{11}N_2SJ$	Gefunden
J	39.81	39.83 pCt.

Aus der wässrigen Lösung des Jodides fällt Alkali eine Base, die sich als identisch erwies mit dem vorbeschriebenen Sulfid, das durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Natriummercaptid erhalten worden war; es ist also auch unter diesen Umständen die Anlagerung des Alkyljodides am Schwefel und nicht am Stickstoff erfolgt. Zur Erklärung dieser Beobachtung kann man die Annahme nicht umgehen, dass unser Mercaptan ebenso wie die Körperklasse der Thioharnstoffe auch in der oben durch Formel II dargestellten tautomeren Form:

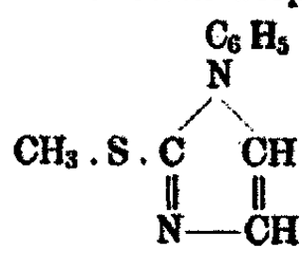


reagiren kann; alsdann erklärt sich die Bildung eines Sulfids durch Jodmethyladdition durch die gleiche Reihe von Reactionen, wie man sie in demselben Falle für die Thioharnstoffe angenommen hat.

Die Addition von Jodmethyl vollzieht sich unter Bildung der Verbindung:



die mit Alkali versetzt, Jodwasserstoff abspaltet und in



übergeht.

ν-Phenylimidazolyl-μ-dimethylsulfinjodid.

Es ist ferner das vorbeschriebene Sulfid in die zugehörige Methylsulfiniumbase übergeführt worden. Wird dasselbe mit einem Ueberschuss von Jodmethyl, worin es sich mit Leichtigkeit löst, kurze Zeit stehen gelassen, so erstarrt die Lösung zu einem Krystallbrei; die Krystalle sind nach dem Waschen mit Aether rein und stellen weisse, bei 177° schmelzende Nadeln dar von der Zusammensetzung $C_{10}H_{10}N_2S.CH_3J$.

	Ber. für $C_{11}H_{13}N_2SJ$	Gefunden
J	38.16	38.00 pCt.

Das Salz ist in Alkohol und heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten einer wässrigen, nicht zu verdünnten Lösung in schönen, rosettenförmigen Krystallgruppen aus. In der wässrigen Lösung erzeugt verdünnte Alkalilösung keinen Niederschlag, während durch concentrirte Alkalilösung das Salz unverändert abgeschieden wird. Die Verbindung musste demnach das jodwasserstoffsaure Salz einer Ammonium- oder Sulfiniumbase darstellen. Dass letzteres der Fall ist, zeigte das Verhalten beim Kochen mit mässig concentrirtem Alkali; hierbei wurde nämlich, wie es für Sulfiniumbasen charakteristisch ist, in reichlicher Menge Mercaptan entwickelt, während beim Sulfid eine solche Abspaltung auch beim Schmelzen mit Kali nicht erfolgte.

ν-Phenylimidazol.

Endlich haben wir versucht, die Hydrosulfürgruppe unseres Mercaptans gegen Wasserstoff auszutauschen, um so die ihm zu Grunde liegende phenylirte Base, das ν-Phenylimidazol, zu gewinnen. Es sollte

zunächst das Mercaptan zur Sulfosäure oxydirt und dann diese durch Behandeln mit überhitztem Wasserdampf oder Einschliessen mit Salzsäure bei 150° in Schwefelsäure und die freie Base gespalten werden, entsprechend der Gleichung $X.SO_3 + H_2O = X.H + H_2SO_4$. Der Versuch hat gezeigt, dass nicht nur diese Oxydation ausserordentlich glatt verläuft, sondern auch die gebildete Sulfosäure so unbeständig ist, dass die gewünschte Spaltung schon unter den bei der Oxydation vorhandenen Reactionsbedingungen eintritt.

Wird nämlich das Mercaptan mit mässig verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade digerirt, so geht es langsam in Lösung. Nach einigen Stunden ist die Oxydation beendet und man kann die Flüssigkeit nun auf dem Wasserbade eindampfen, ohne eine weitergehende Oxydation durch die überschüssige Salpetersäure befürchten zu müssen. Es hinterbleibt hierbei ein Brei von langen, weissen Nadeln, die nicht die erwartete Sulfosäure, sondern das Nitrat einer schwefelfreien Base darstellen, während im Rückstande sich nebenher freie Schwefelsäure nachweisen liess. Die freie Base scheidet sich auf Zusatz von Alkali zu der salpetersauren Lösung als schweres nicht erstarrendes Oel ab, das nach dem Trocknen über Kali bei 276° (uncorr.) völlig constant und unzersetzt destillirt. Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_9H_8N_2$	Gefunden I.	II.	III.	
C	75.00	74.87	75.01	—	pCt.
H	5.55	5.77	5.79	—	»
N	19.44	—	—	19.33	»

Die in Wasser unlösliche, mit den meisten übrigen Lösungsmitteln mischbare Base bildet meist leicht lösliche Salze. Dagegen ist das Pikrat in Wasser und kaltem Alkohol schwer löslich und wird aus heissem Alkohol in gelben, bei 152° schmelzenden, verfilzten Nädelchen erhalten. Das Chloroplatinat scheidet sich auf Zusatz von Platinchlorid zur sauren Lösung in dünnen, rotgelben Blättchen aus, die in heissem Wasser ziemlich löslich sind und sich daraus umkrystallisiren lassen. Das Salz, das bei 201—202° zusammensintert, um sich einige Grade höher unter Gasentwicklung zu verflüssigen, lieferte bei der Analyse folgende Werthe:

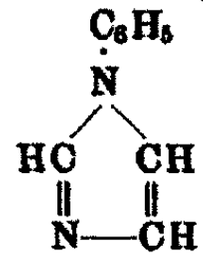
	Berechnet für $(C_9H_8N_2)_2H_2PtCl_6$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	31.02	30.96	—	—	—	pCt.
H	2.58	2.61	—	—	—	»
N	8.04	—	—	—	—	»
Pt	27.90	—	28.02	27.98	—	»
Cl	30.47	—	—	—	30.36	»

Es wurde auch das Golddoppelsalz der Base zur Analyse dargestellt; dasselbe scheidet sich auf Zusatz von Goldchlorid aus der

sauren Lösung in zeisiggelben Kryställchen ab, die ebenfalls in heissem Wasser löslich sind. Die Goldbestimmung ergab:

	Ber. für $(C_9H_8N_2)HAuCl_4$	Gefunden
Au	31.41	31.16 pCt.

Aus den Analysen folgt für die freie Base die Zusammensetzung des Phenylimidazols $C_9H_8N_2$; es ist also in der That die Hydrosulfürgruppe des Mercaptans durch Wasserstoff ersetzt worden und der so gewonnenen Verbindung kommt demnach die Formel



zu.

Das Phenylimidazol addirt Jodmethyl unter starker Erhitzung. Das Additionsproduct bildet einen nicht krystallisirenden, im Wasser leicht löslichen Syrup, dessen Lösung auf Zusatz von verdünnter Alkalilösung völlig klar bleibt, mit concentrirter dagegen das unveränderte Jodmethylat abscheidet, so dass, wie es die Constitution der Base verlangt, das Additionsproduct in der That das Salz einer quaternären Base darstellt.

Bevor wir den Bericht über die bisher erhaltenen experimentellen Ergebnisse abbrechen, mag noch eine eigenthümliche Verbindung Erwähnung finden, die durch die Einwirkung kalter concentrirter Schwefelsäure auf den Acetalylphenylthioharnstoff entsteht und ein Zwischenproduct zwischen diesem und dem daraus durch Condensation erhaltenen Imidazol darstellt.

Trägt man den feinvertheilten Thioharnstoff langsam in gut gekühlte concentrirte Schwefelsäure ein, so löst er sich unter mässiger Temperaturerhöhung klar auf. Beim Eintragen der Lösung in kaltes Wasser findet eine Abscheidung nicht statt, dagegen fällt Alkali aus der sauren Lösung ein schwach gelbliches Oel, das nach kurzer Zeit erstarrt. Die entstandene Verbindung ist in Wasser wenig, in Alkohol, Aether und dem meisten andern Lösungsmitteln leicht löslich und krystallisirt aus verdünntem heissem Alkohol in verfilzten weissen Nadeln, die bei 94° schmelzen und bei der Analyse folgende Werthe ergaben:

	Berechnet für $C_{11}H_{10}N_2SO_2$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	55.00	54.68	55.00	—	—	pCt.
H	6.67	6.67	6.74	—	—	»
S	13.33	—	—	13.29	—	»
N	11.67	—	—	—	12.03	»
O	13.33	—	—	—	—	»

Der Körper unterscheidet sich also in der Zusammensetzung vom Thioharnstoff um C_2H_4, ist demnach augenscheinlich durch Eintritt einer Hydroxylgruppe an die Stelle einer Oxäthylgruppe des Acetals entstanden.

Die Verbindung

$$CS<\begin{matrix}NHC_6H_5\\NHCH_2CH<\begin{matrix}OH\\OC_2H_5\end{matrix}\end{matrix}$$

zeigt noch die Eigenschaften der Thioharnstoffe, giebt z. B. mit Silber- und Quecksilbernitrat die für diese Körperklasse charakteristischen Niederschläge. Dagegen verhält sie sich gegen Säuren wie eine Base und bildet Salze, die sich von einem um ein Molekül Wasser ärmeren Körper $C_{11}H_{16}N_2SO$ ableiten. So fällt Platinchlorid aus der salzsauren Lösung ein gelbes krystallinisches Doppelsalz; zwei Platinbestimmungen mit Salzen verschiedener Darstellung ergaben statt der erwarteten Zusammensetzung $(C_{11}H_{16}N_2SO_2)_2H_2PtCl_6$ die Zusammensetzung $(C_{11}H_{14}N_2SO)_2H_2PtCl_6$.

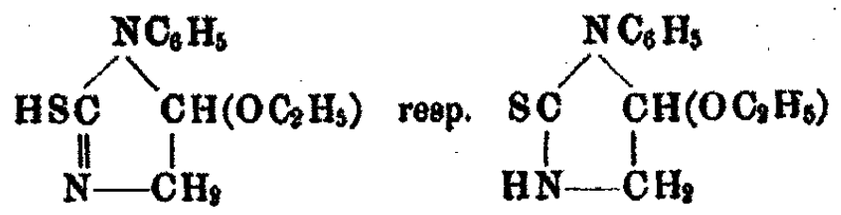
	Berechnet für $(C_{11}H_{16}N_2SO_2)_2H_2PtCl_6$	Berechnet für $(C_{11}H_{14}N_2SO)_2H_2PtCl_6$	Gefunden I.	Gefunden II.
Pt	21.87	22.80	23.03	23.05 pCt.

Auch das Pikrat der Base lässt sich leicht rein erhalten durch Fällen der alkoholischen Lösung mit einer alkoholischen Pikrinsäurelösung; dabei scheidet sich das Salz in verfilzten, gelben Nädelchen aus, die in Wasser und kaltem Alkohol schwer, in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich sind und bei 190° unter Zersetzung schmelzen. Auch hier zeigte die Analyse, dass das Pikrat einer um ein Molekül Wasser ärmeren Base $C_{11}H_{14}N_2SO$ vorlag.

	Ber. für $C_{17}H_{17}N_5SO_8$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	45.23	45.01	—	pCt.
H	3.75	3.72	—	»
N	15.42	—	—	»
S	7.07	—	7.30	»
O	28.19	—	—	»

Es scheint demnach, dass unter dem Einfluss von Säuren die an Stelle der Oxäthyl- getretene Hydroxylgruppe sich mit einem der leicht ersetzbaren Wasserstoffatome des Moleküls als Wasser abspaltet und erst dem so entstandenen ringförmigen Gebilde die basischen Eigenschaften zukommen, die für einen wahren Thioharnstoff kaum zu erklären wären. Da nun aus der Base sowohl beim Erhitzen mit Salzsäure auf 100° unter Abspaltung von Chloräthyl, wie beim Kochen mit etwa 30procentiger Schwefelsäure das weiter oben beschriebene Imidazol entsteht, so muss die Wasserabspaltung schon hier in der gleichen Art erfolgt sein, wie wir sie für das Endproduct des Conden-

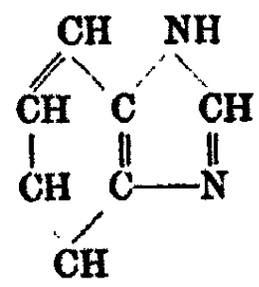
sationsvorganges erwiesen haben und der den Salzen zu Grunde liegenden Base kommt die Formel



zu.

Da nun ganz allgemein die ringförmige Bindung gesättigter Kohlenstoffatome nicht die gleiche Beständigkeit zeigt, wie sie für die Ringe mit alternirenden Doppelbindungen charakteristisch ist, so erscheint es wohl erklärlich, dass auch hier schon in der Kälte durch Alkali der Ring gesprengt und die Base so unter Wasseraufnahme in den hydroxylirten Thioharnstoff zurückverwandelt wird.

Die Körperklasse der Imidazole ist unter den Verbindungen von mit Sicherheit bekannter Constitution ausser vereinzelten andern bisher nur durch eine grössere Gruppe complicirter Derivate vertreten; es gehören ihr nämlich die Anhydrobasen an, die durch Condensation der Orthodiamine mit Fettsäuren erhalten worden sind und die als Substitutionsproducte eines, von Hantzsch als Benzimidazol bezeichneten Körpers aufgefasst werden müssen, dem die Formel



zukommt.

Ferner würden aber nach einer freilich stark bestrittenen [1]) Auffassung [2]) auch die grosse Klasse der Glyoxaline zu den Imidazolen zu rechnen sein. Da das in der Imidgruppe substituirte Phenylglyoxalin bisher nicht erhalten worden ist, konnte die Frage nicht bereits durch einen Vergleich mit unserm *ν*-Phenylimidazol entschieden werden; wir erwarten jedoch auf dem gleichen Wege der uns zu dieser Verbindung geführt auch vom Acetalylmethylthioharnstoff aus zum *ν*-Methylimidazol zu gelangen, dessen Identität oder Nichtidentität mit dem bekannten Methylglyoxalin vielleicht über die Berechtigung dieser Auffassung entscheiden dürfte.

Vorläufige Versuche lassen es uns ferner sehr wahrscheinlich erscheinen, dass ebenso wie die Condensation eines Acetalylthioharnstoffs zum Mercaptan des Imidazols geführt hat, so die Condensation

---

[1]) Wallach, Ann. Chem. Pharm. 214, 325.

[2]) Japp, diese Berichte XV, 2419.

der Oxyharnstoffe und Guanidine zu Phenolen resp. Amidoverbindungen des Imidazols führen werden. Wir gedenken die Untersuchung substituirter Amidoacetale nach dieser und nach anderen Richtungen hin fortzuführen und bitten daher die geehrten Fachgenossen uns dieses Arbeitsgebiet auf einige Zeit überlassen zu wollen.

Berlin, im Februar 1889.

---

120. Richard Anschütz und Gustav Schultz: Ueber das Verhalten einiger primärer, aromatischer Amine gegen Schwefel.

(Eingegangen am 1. März.)

Bekanntlich haben Merz und Weith[1]) gezeigt, dass durch Einwirkung von Schwefel auf Anilin bei 140° das bei 105° schmelzende Thioanilin gemäss der Gleichung:

$$2\,C_6H_5NH_2 + 2S = S[C_6H_4NH_2]_2 + H_2S$$

entsteht. Das Thioanilin ist also eine Diamidoverbindung, dabei eine zweisäurige Base, die bei der Acetylirung in eine bei 215° schmelzende Diacetylverbindung übergeht.

Analog wirkt Schwefel auf Diphenylamin[2]):

$$[C_6H_5]_2NH + 2S = S[C_6H_4]_2NH + H_2S.$$

In beiden Fällen ist der mit Stickstoff verbundene Wasserstoff nicht von Schwefel angegriffen worden.

Ausser dem Anilin haben Merz und Weith auch das *p*-Toluidin mit Schwefel behandelt und gezeigt, dass es bei 140° noch leichter wie das Anilin in eine Thiobase verwandelt wird. Es entsteht das dem Thioanilin entsprechende, bei 103—103.5° schmelzende Thio-*p*-toluidin, welches ebenfalls eine zweisäurige Base ist.

Erhitzt man dagegen das *p*-Toluidin mit der nöthigen Menge Schwefel auf 180—200°, so werden nicht nur Wasserstoffatome des Benzolrestes resp. von Methylgruppen, sondern auch von einer Amidogruppe aus dem offenbar intermediär entstehenden Thio-*p*-toluidin in Form von Schwefelwasserstoff abgespalten. Es lässt sich eine Verbindung isoliren, die vier Wasserstoffatome weniger enthält als das Thio-*p*-toluidin: $C_{14}H_{16}N_2S$, also nach der Formel: $C_{14}H_{12}N_2S$ zusammengesetzt ist.

---

[1]) Diese Berichte IV, 393.

[2]) Bernthsen, Ann. Chem. Pharm. 230, 77.

In dem letzten Heft dieser Berichte haben P. Jacobson[1]) und L. Gattermann[2]) ihre Beobachtungen über diese zuerst von Dahl & Co.[3]) hergestellte Thiobase mitgetheilt. L. Gattermann giebt am Schlusse seiner Arbeit an, dass er fernerhin Schwefel auf andere Basen, wie z. B. auf *m*-Toluidin, Cumidin u. s. w. hat einwirken lassen und stellt weitere Angaben hierüber in Aussicht. Diese Veröffentlichungen veranlassen uns, die Resultate unserer bisherigen Arbeiten über die Einwirkung von Schwefel auf einige primäre, aromatische Amine, insbesondere auf *p*-Toluidin, Amido-*m*-xylol, $C_6H_3\left\{\begin{matrix}(1)\,CH_3\\(3)\,CH_3\\(4)\,NH_2\end{matrix}\right.$, Amido-*p*-xylol und *ψ*-Cumidin in Kürze mitzutheilen.

1. Einwirkung von Schwefel auf *p*-Toluidin.

Die Angaben von Jacobson und Gattermann über die durch Erhitzen von Schwefel (4 Atome) und *p*-Toluidin (2 Moleküle) entstehende Base vom Schmelzpunkt 191° können wir bestätigen.

Unsere Analysen haben gleichfalls zu der Formel $C_{14}H_{12}N_2S$ geführt.

I. 0.2585 g Substanz gaben 0.665 g Kohlensäure = 0.1813 g Kohlenstoff und 0.1192 g Wasser = 0.0132 g Wasserstoff.

II. 0.2815 g Substanz gaben 0.595 g Kohlensäure = 0.1622 g Kohlenstoff und 0.1071 g Wasser = 0.0119 g Wasserstoff.

III. 0.1668 g Substanz gaben bei 768.5 mm Barometerstand und 16.5° C. 16.5 ccm Stickstoff = 0.0191 g Stickstoff.

IV. 0.1998 g Substanz gaben bei 753.8 mm Barometerstand und 19° C. 20 ccm Stickstoff = 0.0228 g Stickstoff.

V. 0.3426 g Substanz gaben 0.3374 g Baryumsulfat = 0.0463 g Schwefel.

VI. 0.3372 g Substanz gaben 0.3435 g Baryumsulfat = 0.0471 g Schwefel.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2S$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
C	70.00	70.16	70.09	—	—	—	—	pCt.
H	5.00	5.11	5.14	—	—	—	—	»
N	11.67	—	—	11.44	11.41	—	—	»
S	13.33	—	—	—	—	13.52	13.96	»

Diese von P. Jacobson als Dehydrothiotoluidin bezeichnete Base hat der Eine von uns in einigen Patentanmeldungen der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation Diamidostilbensulfid genannt unter der Annahme, dass die Methylgruppen des *p*-Toluidins

[1]) Diese Berichte XXII, 330.
[2]) Diese Berichte XXII, 422.
[3]) D. R.-P. 35790.

unter Weggang von Wasserstoff zusammentreten. Für diese Anschauung scheint das auch von Gattermann beobachtete Verhalten der Substanz gegen Brom und der aus ihr entstehenden Azofarbstoffe gegen Baumwolle, welche hierdurch ohne Beize gefärbt wird, zu sprechen. Andererseits lässt sich mit dieser Ansicht die Thatsache nicht gut in Einklang bringen, dass die Base nur eine diazotirbare und acetylirbare Amidogruppe enthält.

Wird nämlich die bei 191° schmelzende Base mit Essigsäureanhydrid gekocht, so entsteht eine bei 225° schmelzende Acetylverbindung, welche bei der Analyse folgende Zahlen gab:

I. 0.204 g Substanz gaben 0.5116 g Kohlensäure = 0.1395 g Kohlenstoff und 0.0956 g Wasser = 0.0106 g Wasserstoff.

II. 0.1929 g Substanz gaben bei 764 mm Barometerstand und 18° C. 16.2 ccm Stickstoff = 0.0188 g Stickstoff.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}N_2S.(C_2H_3O)$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	68.09	68.39	—	pCt.
H	4.95	5.20	—	»
N	9.93	—	9.75	»
S	11.35	—	—	»

Die bei 225° schmelzende Acetylverbindung enthält demnach nur eine Acetylgruppe. Sie krystallisirt aus Alkohol in kleinen, gelblichen Prismen.

2. Einwirkung von Schwefel auf Amido-*m*-xylol.

Schwefel wirkt beim Erwärmen sehr heftig auf *m*-Xylidin ein. Die dabei entstehenden Producte sind je nach den angewandten Mengenverhältnissen und der Temperatur verschieden. Wendet man 2 oder besser mehr als 2 Moleküle Xylidin auf 4 Atome Schwefel an, hält die Temperatur unter 200° und erhitzt so lange, als noch Schwefelwasserstoff entweicht, so entsteht im wesentlichen eine in Alkohol leicht lösliche Base von der Zusammensetzung $C_{16}H_{16}N_2S$, welche bei der Sulfuration Sulfosäuren liefert, deren Natronsalze farblos sind. Bei Anwendung von mehr Schwefel und höherer Temperatur (200—250°) sowie längerer Einwirkungsdauer entsteht wesentlich ein in Alkohol unlösliches Product, welches Sulfosäuren giebt, deren Natronsalze gelb gefärbt sind und Baumwolle direct gelb färben. Die letztere Base ist demnach dem Ausgangsproduct des Primulins ganz analog.

Zur Herstellung der in Alkohol leicht löslichen Thiobase verfährt man am besten in der Weise, dass man 400 g Amido-*m*-xylol und 100 g Schwefel im Oelbade auf 185—195° so lange erhitzt, als noch Schwefelwasserstoff entweicht. Die erhaltene Schmelze wird sodann in einem Gemenge von gleichen Theilen Schwefelsäure und Wasser

aufgelöst und diese Lösung nach und nach mit Wasser versetzt, wobei sich das Sulfat der Base in Form einer gelben krystallinischen Masse abscheidet. Letztere wird hierauf abfiltrirt, durch Auswaschen mit Wasser vom Xylidinsulfat befreit und dann mit Natronlauge behandelt, um die Thiobase in Freiheit zu setzen. Die so erhaltene Base ist nicht ganz einheitlich. Zur Isolirung des Hauptproduktes unterwirft man die rohe Base der trockenen Destillation, wobei sie als ein honiggelber Syrup übergeht. 1 Theil desselben wird in einem Gemenge von 1 Theil Schwefelsäure und 1 Theil Wasser aufgelöst, erhitzt und mit soviel Wasser (ca. 5 Theilen) versetzt, bis eine bleibende Trübung entsteht. Beim Erkalten scheidet sich das Sulfat der Base fast vollständig aus und wird zur weiteren Reinigung aus Alkohol umkrystallisirt. Hierbei erhält man es in gelben Nadeln. Die hieraus abgeschiedene Base wird aus Alkohol krystallisirt, woraus sie beim längeren Stehen der alkoholischen Lösung in gelblichweissen, prismatischen Krystallen anschiesst.

Dieselben besitzen die Zusammensetzung $C_{16}H_{16}N_2S$.

I. 0.2491 g Substanz gaben 0.6516 g Kohlensäure = 0.1777 g Kohlenstoff und 0.1322 g Wasser = 0.0147 g Wasserstoff.

II. 0.3026 g Substanz gaben 0.7960 g Kohlensäure = 0.2171 g Kohlenstoff und 0.1657 g Wasser = 0.0184 g Wasserstoff.

III. 0.1805 g Substanz gaben bei 761 mm Barometerstand und 16° C. 16 ccm Stickstoff = 0.0187 g Stickstoff.

IV. 0.1736 g Substanz gaben bei 767 mm Barometerstand und 18° C. 15.5 ccm Stickstoff = 0.0181 g Stickstoff.

V. 0.3954 g Substanz gaben 0.352 g Baryumsulfat = 0.0483 g Schwefel.

VI. 0.2991 g Substanz gaben 0.2654 g Baryumsulfat = 0.0364 g Schwefel.

	Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2S$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
C	71.64	71.34	71.74	—	—	—	—	pCt.
H	5.97	5.98	6.08	—	—	—	—	»
N	10.44	—	—	10.34	10.40	—	—	»
S	11.95	—	—	—	—	12.23	12.15	»

Diese von dem Einen von uns in einigen Patentschriften als Diamidodimethylstilbensulfid bezeichnete Base ist unlöslich in Wasser, schwer in kaltem, sehr leicht in heissem Alkohol löslich und krystallisirt aus letzterem Lösungsmittel in gelblich weissen, bei 107° schmelzenden Prismen.

Unter einem Druck von 13—14 mm siedet sie bei 282—284°. Analog der bei 191° schmelzenden Thiobase aus *p*-Toluidin besitzt die neue Base aus *m*-Xylidin nur eine diazotirbare Amidogruppe. Demgemäss enthalten die daraus hervorgehenden Azofarbstoffe nur einmal die für die Azoverbindungen charakteristische Gruppe —N=N—. Diese Farbstoffe, von denen einer bereits unter dem Namen Erika in

den Handel kommt, besitzen die bemerkenswerthe, bei Monoazofarbstoffen bisher selten beobachtete Eigenschaft, Baumwolle direct im Glaubersalzbade zu färben.

Bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die bei 107° schmelzende Thiobase entsteht eine, aus Alkohol in weissen, verfilzten Nädelchen krystallisirende Acetylverbindung. Dieselbe ist unlöslich in Wasser, löslich in Eisessig und kochendem Benzol und schmilzt bei 227°. Wie die Analyse dieses Körpers ergab, enthält derselbe nur eine Acetylgruppe.

I. 0.2045 g Substanz gaben 0.5249 g Kohlensäure = 0.1431 g Kohlenstoff und 0.1114 g Wasser = 0.01238 g Wasserstoff.

II. 0.206 g Subtanz gaben bei 767 mm Barometerstand und 16° C. 15.5 ccm Stickstoff = 0.0182 g Stickstoff.

III. 0.1454 g Substanz gaben bei 745.5 mm Barometerstand und 15° C. 11.2 ccm Stickstoff = 0.0128 g Stickstoff.

	Berechnet für $C_{16}H_{15}N_2S.(C_2H_3O)$	Gefunden I.	II.	III.	
C	69.68	70.00	—	—	pCt.
H	5.81	6.00	—	—	»
N	9.03	—	8.85	8.97	»
S	10.32	—	—	—	»

Lässt man Brom in Chloroform gelöst auf eine Lösung der bei 107° schmelzenden Thiobase in Chloroform einwirken, so scheidet sich ein krystallinischer Körper von der Zusammensetzung $C_{16}H_{16}N_2SBr_2 + CHCl_3$ ab, welcher demnach aus dem mit Krystallchloroform krystallisirenden Dibromadditionsproduct der Thiobase besteht.

Erhitzt man den Körper auf 100°, so entweicht das Chloroform. Bei höherem Erhitzen zersetzt sich der Körper unter Schwärzung ohne zu schmelzen.

I. 0.2365 g Substanz lieferten 0.3202 g Kohlensäure und 0.0699 g Wasser.

II. 0.1812 g Substanz lieferten 0.2477 g Kohlensäure und 0.0527 g Wasser.

III. 0.2145 g Substanz lieferten 0.3119 g ($2AgBr + 3AgCl$).

	Berechnet für $C_{17}H_{17}N_2SBr_2Cl_3$ (547.5)	Gefunden I.	II.	III.	
C	37.26	36.92	37.28	—	pCt.
H	3.11	3.28	3.23	—	»
N	5.11	—	—	—	»
S	5.84	—	—	—	»
Br_2 Cl_3	48.68	—	—	48.04	»
	100.00				

0.9139 g Substanz verloren bei 100° 0.1920 g an Gewicht.

	Ber. für $C_{16}H_{16}N_2SBr_2 + CHCl_3$	Gefunden
$CHCl_3$	21.82	21.00 pCt.

Durch Sulfuration der bei 107° schmelzenden Thiobase wird eine Sulfosäure erhalten, deren Natronsalz farblos ist und die Eigenschaft besitzt, sich mit der Pflanzenfaser zu vereinigen. Letztere bleibt dabei zwar ungefärbt, nimmt aber eine starke blaue Fluorescenz an. Die Sulfosäure lässt sich wie das Primulin auf der Faser in die Diazoverbindung überführen und mit Naphtol oder dessen Sulfosäuren combiniren.

3. Einwirkung von Schwefel auf Amido-*p*-xylol.

Schwefel wirkt auf Amido-*p*-xylol ganz in derselben Weise wie auf Amido-*m*-xylol ein und liefert damit unter 200° eine bei 144° schmelzende Thiobase, welche aus Alkohol in langen, dünnen, gelblich gefärbten Nadeln krystallisirt.

Dieselbe besitzt die Zusammensetzung $C_{16}H_{16}N_2S$.

I. 0.2241 g Substanz gaben 0.5909 g Kohlensäure = 0.16115 g Kohlenstoff und 0.1248 g Wasser = 0.01386 g Wasserstoff.
II. 0.2198 g Substanz gaben 0.5792 g Kohlensäure = 0.15796 g Kohlenstoff und 0.1198 g Wasser = 0.01326 g Wasserstoff.
III. 0.1919 g Substanz gaben bei 749.5 mm Barometerstand und 18.5° C. 17.1 ccm Stickstoff = 0.0194 g Stickstoff.
IV. 0.2469 g Substanz gaben 0.2219 g Baryumsulfat = 0.0305 g Schwefel.
V. 0.2508 g Substanz gaben 0.2235 g Baryumsulfat = 0.0307 g Schwefel.

	Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2S$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	
C	71.64	71.91	71.86	—	—	—	pCt.
H	5.97	6.18	6.03	—	—	—	»
N	10.44	—	—	10.12	—	—	»
S	11.95	—	—	—	12.34	12.24	»

Auch mit dieser Base liefert Brom ein Additionsproduct.

Essigsäureanhydrid führt die Thiobase in eine bei 212° schmelzende Acetylverbindung über, welche nur eine Acetylgruppe enthält.

0.2167 g Substanz gaben 0.5555 g Kohlensäure = 0.1515 g Kohlenstoff und 0.1183 g Wasser = 0.0131 g Wasserstoff.

	Ber. für $C_{16}H_{15}N_2S.(C_2H_3O)$	Gefunden
C	69.68	69.91 pCt.
H	5.81	6.07 »

Die aus dieser Base erhaltenen Azofarbstoffe färben Baumwolle nicht.

4. Einwirkung von Schwefel auf ψ-Cumidin.

Erhitzt man 3 bis 4 Theile ψ-Cumidin und 1 Theil Schwefel im Oelbade, so beginnt bei 185° eine starke Schwefelwasserstoffentwicklung, welche nach etwa 10stündigem Erhitzen auf 185—195° aufhört. Aus der so erhaltenen Schmelze liessen sich zwei (wahrscheinlich

isomere) Basen auf folgende Weise isoliren: Versetzt man die Schmelze mit Alkohol, so löst sich der grössere Theil auf und es bleibt ein citronengelber, pulveriger Körper zurück, welcher in heissem Alkohol schwer löslich ist und sich aus dieser Lösung in kleinen gelben Krystallwarzen abscheidet. Leichter erhält man die Krystalle aus heissem Benzol. Der Körper schmilzt bei 183° und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0.2814 g Substanz gaben 0.7489 g Kohlensäure = 0.2042 g Kohlenstoff, 0.1718 g Wasser = 0.0190 g Wasserstoff.

II. 0.2797 g Substanz gaben bei 761 mm Barometerstand 17° C. 25 ccm Stickstoff = 0.02904 g Stickstoff.

	Berechnet für $C_{18}H_{20}N_2S$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	72.97	72.58	—	pCt.
H	6.76	6.76	—	»
N	9.46	—	10.37	»
S	10.81	—	—	»

Von der alkoholischen Lösung der Schmelze wurde der Alkohol abdestillirt und das Basengemisch mit Schwefelsäure versetzt. Das so erhaltene gelbe pulverige Sulfat wurde zur Entfernung des Cumidinsulfats mit Wasser ausgekocht und ausgewaschen, das zurückbleibende Sulfat aus Alkohol krystallisirt und aus dem krystallisirten Sulfat die Base in Freiheit gesetzt. Bei der Krystallisation derselben aus Alkohol schied sich zunächst die bei 183° schmelzende Base ab und darauf krystallirte in zu Warzen vereinigten Nadeln eine in heissem Alkohol leicht lösliche Base, welche aus verdünntem Alkohol in langen schwach gelb gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 125° anschiesst.

I. 0.2623 g Substanz gaben 0.6977 g Kohlensäure = 0.1902 g Kohlenstoff und 0.1607 g Wasser = 0.0178 g Wasserstoff.

II. 0.2308 g Substanz gaben bei 764 mm Barometerstand und 16° C. 20 ccm Stickstoff = 0.0231 g Stickstoff.

	Berechnet für $C_{18}H_{20}N_2S$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	72.97	72.54	—	pCt.
H	6.76	6.80	—	»
N	9.46	—	10.02	»
S	10.81	—	—	»

Mit der Aufklärung der Constitution der obigen Thiobasen sind wir beschäftigt.

Bonn a. Rh. und Berlin, im Februar 1889.

121. Paul Friedländer: Kleinere Mittheilungen.

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

(Eingegangen am 28. Februar.)

Ueber eine Zersetzung aromatischer Diazoverbindungen in alkalischer Lösung.

Zur Eliminirung aromatischer Amidogruppen lagen bisher wesentlich zwei Methoden vor. Man erhitzt die entsprechende Diazoverbindung mit Alkohol (Griess), oder verwandelt dieselbe zunächst in ein Hydrazin und oxydirt letzteres mit Eisenchlorid (E. Fischer). Die zweite Methode liefert im allgemeinen bessere Resultate (höhere Ausbeute). Sie erfordert aber die Darstellung und häufig auch Isolirung der Hydrazinverbindung und ist deshalb mit grösseren Umständlichkeiten verbunden als die erste. Diese führt dagegen nicht immer zum Ziel, da sich bei der Zersetzung von Diazoverbindungen mit Alkohol fast stets, bisweilen ausschliesslich an Stelle der gewünschten Kohlenwasserstoffe Phenoläther bilden[1]). So giebt *p*-Diazoxylol mit Alkohol ausschliesslich Xylenol und Xylenoläther und kein *p*-Xylol[2]) u. a. m.

Man vermeidet diesen Uebelstand, indem man die Reduction der Diazoverbindungen in etwas anderer Weise bei Ausschluss von Alkohol ausführt. Die meisten Diazoderivate lösen sich in überschüssiger Natronlauge in der Kälte ohne Zersetzung; die alkalische Lösung ist meist ebenso beständig wie die saure. Fügt man ihr ein alkalisches Reductionsmittel zu, am besten Zinnoxydulnatron, so tritt schon in der Kälte eine lebhafte Stickstoffentwicklung ein, und an Stelle der Diazogruppe tritt ein Wasserstoff. Man verfährt bei Anilin beispielsweise in folgender Weise.

Anilin wird nach bekannter Methode in Diazobenzolchlorid übergeführt und die schwach saure nicht zu verdünnte Lösung (1:10—1:20) in überschüssige mit Eis versetzte kalte Natronlauge eingetragen. Setzt man jetzt zu der klaren, alkalischen Lösung eine Auflösung von Zinnchlorür in Natronlauge, so entwickelt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur reichlich Stickstoff und nach Beendigung der Zersetzung schwimmt auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine Schicht Benzol. In derselben Weise erhält man aus α-Naphtylamin direct Naphtalin, aus Sulfanilsäure Benzolsulfosäure etc. Die Umsetzung dürfte vornehmlich bei Substanzen angebracht sein, deren Reactionsproducte in Natronlauge unlöslich sind also z. B. zur Ueberführung von Aminen in Kohlenwasserstoffe.

---

[1]) A. W. Hofmann, diese Berichte XVII, 1917.

[2]) E. Nölting, O. N. Witt und S. Forel, diese Berichte XVIII, 2665.

Versuche sind im Gange, um aus complicirten Amidoderivaten, aus Nitro- und Azoamidoverbindungen auf diesem Wege zu den entsprechenden entamidirten Verbindungen zu gelangen.

Ueber Säuregrün.

Unter der Bezeichnung Säuregrün oder Helvetiagrün kam vor einer Reihe von Jahren ein Product in den Handel, das durch Sulfuriren von Tetramethyldiamidotriphenylmethan dargestellt, im wesentlichen aus Salzen der Monosulfosäure (para) des Malachitgrüns bestand und zum Färben von Wolle in saurer Lösung angewendet wurde. Die Schwerlöslichkeit der freien Sulfogruppe und die verhältnissmässig geringe Färbekraft derselben waren die Ursachen, dass dieser Farbstoff seit etwa 6 Jahren von einem anderen verdrängt ist, welcher ebenfalls unter dem Namen Säuregrün (Lichtgrün S) verkauft wird, und sich durch grössere Löslichkeit und gleichmässigeres Anfärben auszeichnet.

Ueber die technische Darstellung erfolgten vor kurzem Angaben von C. Mühlhäuser[1]), welche im wesentlichen richtig sind; eine nähere Beschreibung der sich hierbei bildenden Körper liegt bisher noch nicht vor.

Das Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Säuregrün bildet das Aethylbenzylanilin, das sich leicht und glatt durch Erwärmen von Benzylanilin mit Jodäthyl auf 100° im Rohr erhalten lässt. Fabrikmässig stellt man es, da jetzt fast chemisch reines Monoäthylanilin in den Handel gebracht wird, durch Erhitzen des letzteren mit Benzylchlorid dar und entfernt die aus dem Benzylchlorid stammenden Verunreinigungen durch Extrahiren seiner Salze.

Die reine Verbindung bildet ein ziemlich dickes bei 0° nicht erstarrendes farbloses Oel, das bei 285—86° (uncorr. 710 mm Barom.) unter geringer Zersetzung siedet. Es ist in den gebräuchlichen Lösungsmittel leicht, in Wasser unlöslich und liefert mit Salzsäure und Schwefelsäure ölige leicht lösliche Salze. Auf Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren Lösung fällt ein schwer lösliches Platindoppelsalz von der Zusammensetzung $(C_6H_5NC_2H_5CH_2C_6H_5HCl)_2Pt.Cl_4$,

	Berechnet	Gefunden
Pt	23.60	23.25 pCt.

das aus verdünnter Salzsäure in kleinen, hellgelben Nädelchen krystallisirt. Beim Mischen der Base mit Essigsäureanhydrid findet keine Temperaturerhöhung statt. Gegen Benzaldehyd verhält sich Aethylbenzylanilin wie Dimethylanilin. Bei Gegenwart wasserentziehender Mittel, von denen sich Chlorzink, concentrirte Schwefelsäure und entwässerte

[1]) Dingl. Journ. 263, 250.

Oxalsäure mit gleichem Erfolg verwenden lassen, findet bei mehrstündigem Erhitzen auf 100—110° eine Condensation statt. Das harzige Reactionsproduct wird nach dem Auskochen mit Wasser fest und lässt sich aus Aceton umkrystallisiren. Man erhält so weisse Nädelchen vom Schmp. 115—116°, die bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

	Berechnet für $C_6H_5CH.(C_6H_4NC_2H_5CH_2C_6H_5)_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	87.07	86.97	86.92 pCt.
H	7.44	7.83	7.56 »

Die Verbindung löst sich nicht in Wasser, schwierig in Alkohol und Ligroïn, leicht in Benzol, Aceton und Eisessig. Dass in ihr in der That ein Diäthyldibenzyldiamidotriphenylmethan vorliegt, beweist ihr Verhalten gegen Oxydationsmittel. Chloranil führt sie beim Erwärmen in alkoholisch-essigsaurer Lösung in einen alkohollöslichen, in Wasser unlöslichen Farbstoff vom Charakter des Malachitgrüns, von dem er sich durch eine sehr viel gelbstichigere Nuance unterscheidet, über. Beim Erwärmen der Leukobase mit rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade bildet sich ein Gemenge leicht löslicher Di- und Trisulfosäuren, welche durch schwefelsaures Natron fast vollständig als harzige Massen aus ihrer wässerigen Lösung ausgeschieden werden können. Auf Zusatz der berechneten Menge Bleisuperoxyd erhält man aus ihnen in bekannter Weise die leicht löslichen intensiv grün gefärbten Farbstoffsulfosäuren, deren hygroskopische Natronsalze in trockenem Zustande als Säuregrün in den Handel kommen. Beim Eindampfen ihrer Lösung findet stets ein kleiner Verlust vermuthlich durch partielle Oxydation der Benzylgruppen zu Benzaldehyd resp. dessen Sulfosäure statt.

p-Nitrobenzaldehyd liefert mit Aethylbenzylanilin condensirt eine in gelben Nadeln krystallisirende Nitroleukobase, aus welcher sich durch Reduction, Sulfuriren und Oxydation ein stark blaustichiges »Säureviolett« (Sulfosäuren des *p*-Amidodiäthyldibenzyldiamidotriphenylcarbinols) gewinnen lässt.

Ueber die Reduction des Amidoazonaphtalins.

Nach einer Beobachtung von W. H. Perkin und Church[1]) entstehen bei der Reduction von Amidoazonaphtalin neben den normalen Spaltungsproducten, Naphtylendiamin und Naphtylamin, kleine Mengen von Pyridin. Für diese Bildungsweise, welche seitdem in alle Lehrbücher aufgenommen ist, eine theoretische Erklärung zu geben, dürfte einigermaassen schwer fallen. Ich wiederholte deshalb den Versuch,

[1]) Ann. Chem. Pharm. 129, 108.

doch gelang es mir nicht, die Gegenwart von Pyridin unter den Reductionsproducten zu constatiren.

Reines α-Amidoazonaphalin löst sich bei gelindem Erwärmen in saurer Zinnchlorürlösung ohne jede Harzbildung zu einer farblosen Flüssigkeit, aus der sich bei genügender Concentration der grösste Theil des gebideten Naphtylendiamins und Naphtylamins in Form von Zinndoppelsalzen in weissen Krystallen abscheiden. Etwa vorhandenes Pyridin bleibt in der Mutterlauge, welche nach Entfernung des Zinns durch Zink mit wenig chromsaurem Kali versetzt wurde. Hierdurch werden die Naphtalinbasen in unlösliche Farbstoffe übergeführt, während Pyridin nicht angegriffen wird. Nach dem Uebersättigen mit Natronlauge wurde mit Wasserdampf destillirt und das Destillat auf Pyridin untersucht. Zum Nachweis kleiner Mengen Pyridin eignet sich Bromwasser, welches noch in sehr verdünnten Lösungen (1:30000) die Bildung eines gelbrothen Niederschlages (Bromadditionsproduct) bewirkt. Auch mit diesem Reagens konnte indessen kein Pyridin nachgewiesen werden, obwohl Amidoazonaphtalin in Quantitäten von 100 g verarbeitet wurde.

Für die Darstellung des Amidoazonaphtalins liegen, soweit mir bekannt, nur ältere Angaben von M. T. Lecco [1]) vor, nach welchen die Gewinnung dieser schönen Verbindung eine sehr heikle und nicht sicher zu berechnende Operation sein soll. Ich erhielt den Körper glatt und in quantitativer Ausbeute beim Vermischen einer Lösung von 1 Molekül α-Diazonaphtalinchlorid mit 1 Molekül salzsaurem Naphtylamin in wässeriger Lösung in der Kälte und Neutralisiren der Flüssigkeit mit Soda. Amidoazonaphtalin scheidet sich hierbei in gelbbraunen Flocken aus, welche sich durch Umkrystallisiren aus Xylol in schöne, braunrothe Nadeln von grünem Oberflächenschimmer verwandeln.

Ueber Naphtochinondichlordiimid

(von P. Friedländer und O. Böckmann).

Während sich aus p-Diaminen und p-Amidophenolen der Benzolreihe bei der Einwirkung von Chlorkalk in salzsaurer Lösung glatt gechlorte Chinonimide resp. Oxychinonimide bilden, scheint die gleiche Reaction in der Naphtalinreihe nicht in derselben Weise zu verlaufen [2]). Im Besitz grösserer Quantitäten $\alpha^1\alpha^4$-Naphtylendiamins behandelten wir dasselbe mit Salzsäure und Chlorkalk-Lösung und erhielten hier in guter Ausbeute ein dem Chinondichlordiimid entsprechendes Naphtochinondichlordiimid $C_{10}H_6(NCl)_2$. Zur Darstellung dieser Verbindung verfuhren wir in folgender Weise.

[1]) Diese Berichte VII, 1291.

[2]) Vergl. R. Hirsch, diese Berichte XIII, 1910.

Naphtylendiamin wird in überschüssiger Salzsäure gelöst und in der Kälte so lange mit Chlorkalklösung versetzt als noch ein Niederschlag entsteht. (Bei mangelnder Salzsäure bilden sich blauviolett gefärbte Substanzen.) Nach dem Abfiltriren und Auswaschen wird derselbe aus Alkohol und Xylol umkrystallisirt. Es resultiren hellgelbliche Nädelchen von intensivem Chinongeruch, welche bei 136—137° schmelzen und bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

	Ber. für $C_{10}H_9N_2Cl$	Gefunden
C	53.33	52.85 pCt.
H	2.67	2.82 »
Cl	31.55	32.10 »

Die Verbindung zeigt durchaus das Verhalten eines gechlorten Chinonimids, Reductionsmittel (Zinnchlorür) führen sie wieder in Naphtylendiamin über. Starke Salzsäure wirkt bereits in der Kälte ein, doch bildet sich hier kein Tetrachlordiamin wie beim Chinondichlorimid, sondern Dichlor-α-naphtochinon unter gleichzeitiger Entwicklung von Chlor. Die eisessigsaure Lösung erwärmt sich auf Zusatz von concentrirter Salzsäure und erstarrt schnell unter Abscheidung gelber Nädelchen, welche sich als identisch mit dem bereits bekannten Dichlornaphtochinon, Schmelzpunkt 190°, erwiesen. Durch Ueberführung in Chloroxynaphtochinon mittelst heisser Natronlauge oder Chloranilidonaphtochinon konnte die Verbindung leicht näher identificirt werden. Die Bindung der Stickstoffatome scheint bei *p*-Diamidoverbindungen des Naphtalins eine sehr viel lockere zu sein, als im Benzolkern, was sich auch aus einigen weiteren Reactionen des Naphtochinondichlordiimids ergiebt.

Beim Erwärmen mit Natriumsulfit geht die Substanz in Lösung unter Bildung einer Monosulfosäure des Naphtylendiamins oder Amidonaphtols, die sich durch Säuren in weissen schwerlöslichen Blättchen abscheiden lässt. Auf primäre und tertiäre Basen der Naphtalin- und Benzolreihe reagirt das Chinonimid energisch unter Bildung von meist lebhaft gefärbten Condensationsproducten. Die Reactionen verlaufen hier z. Th. in anderer Weise als beim Chinondichlorimid $C_6H_4(NCl)_2$.

Die Untersuchung der dabei entstehenden Producte wird fortgesetzt.

122. C. Engler: Die Zersetzung der Fettstoffe beim Erhitzen unter Druck.

[Aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 28. Februar.)

Im Anschluss an meine frühere Mittheilung[1]) wurde im hiesigen Laboratorium eine Reihe von Versuchen durchgeführt, die den Zweck hatten die Mengenverhältnisse der beim Erhitzen der Fettstoffe unter Druck entstehenden Producte, sowie die Zusammensetzung der dabei auftretenden Gase kennen zu lernen. Besonders sollte dabei auch untersucht werden, in wieweit Druckänderungen auf die Zusammensetzung der gebildeten Gase von Einfluss sind.

Die letztere Frage steht insofern in Beziehung zu der Frage nach der Bildungsweise des natürlichen Erdöles, als bei meinen früheren Betrachtungen über denselben Gegenstand von der Voraussetzung ausgegangen wurde, dass mit steigendem Druck der Kohlensäuregehalt der Dissociationsgase ab, der Wassergehalt dementsprechend zunehmen müsse und umgekehrt. Die folgenden Versuche haben diese Voraussetzung bestätigt.

Fischthran und Oelsäure wurden — einmal unter gewöhnlichem Druck, das anderemal unter Ueberdruck aus Glasröhren der in meiner früheren Abhandlung beschriebenen Form und Grösse — der Destillation unterworfen, die dabei entstehenden Gase aufgegangen und analysirt. Dabei wurde bei den Druckdestillationen ein und dieselbe Substanz immer mehrmals hintereinander destillirt und das dabei jemals gebildete Gas herausgenommen und der Analyse unterworfen. Da die einzelnen Gasportionen in ihrer Zusammensetzung nicht sehr erheblich von einander abweichen, genügt es, hier die Durchschnittswerthe für jedes der beiden Materialien zur Mittheilung zu bringen.

1. Fischthran vom Menkaden-Fisch ergab:

	bei Destillation unter gewöhnlichem Atmosphärendruck (Mittel aus 4 Analysen)	bei Destillation unter Ueberdruck (Mittel aus 5 Analysen)
Sumpfgas	25.2	38.3 Vol.-pCt.
Olefine	11.4	7.8 » »
Kohlensäure	26.7	17.4 » »
Kohlenoxyd	34.9	34.5 » »
Unexplodirbarer Rest .	1.8	2.0 » »

[1]) Diese Berichte XXI, 1816.

2. Oelsäure:

	bei gewöhnlichem Atmosphärendruck (Mittel aus 5 Analysen)	bei Ueberdruck (Mittel aus 4 Analysen)
Sumpfgas	9.3	43.6 Vol.-pCt.
Olefine	12.5	2.9 » »
Kohlensäure	37.2	26.0 » »
Kohlenoxyd	38.6	25.5 » »
Unexplodirbarer Rest .	2.4	2.0 » »

Diese Resultate zeigen, wie die Destillation unter Ueberdruck stets relativ grössere Mengen in Sumpfgas, dagegen geringere Mengen Kohlensäure liefert. Ist gegenüber der Thatsache, dass in vielen natürlichen Erdölgasen Kohlenoxyd nachgewiesen worden ist, das Auftreten dieses Gases als Zersetzungsproduct der Fettstoffe nicht auffällig, so ist es dagegen die grosse Menge derselben; denn die meisten Erdgase enthalten zwar Kohlenoxyd, fast immer jedoch weniger als 1 pCt. die grösste gefundene Menge beträgt 37 pCt., was darauf hindeutet, dass bei meinen Versuchen die Temperatur noch zu hoch, der Druck aber zu gering war gegenüber den bei der Entstehung des natürlichen Erdöles stattgehabten äusseren Bedingungen. Letzteres hat übrigens schon a priori sehr viel Wahrscheinlichkeit für sich, denn wenn auch eine directe Messung des Druckes nicht ausgeführt wurde, so konnte doch aus dem Volumen des ausgetretenen Gases im Verhältniss zum leeren Theil der Röhre und der Temperatur im Stadium der stärksten Gasbildung ein Druck von höchstens 25 Atmosphären berechnet werden, wobei noch nicht berücksichtigt ist, dass die Gase sich bei dem starken Druck in der Flüssigkeit theilweise auflösen und also nicht mit ihrer vollen Expansion zur Wirkung kommen.

Bezüglich der Temperatur, bei welcher der Thran unter gewöhnlichem Luftdruck und bei Ueberdruck in Glasröhren beschriebener Art destillirt, wurden neuerdings mittelst eines mit Stickstoff gefüllten Thermometers genauere Beobachtungen gemacht. Aus dem Siedekölbchen destillirt er bei Atmosphärendruck und mit eingesenktem Thermometer in der Hauptsache zwischen 360 und 420° über, aus der geschlossenen Glasröhre, also unter starkem Ueberdruck, zwischen 365 und ca. 425°, d. i. also bei etwas höherer Temperatur, als früher angegeben wurde. Immerhin geht auch hieraus wiederum hervor, wie es nicht blos die höhere Temperatur sein kann, die die Paraffinirung des Thranes bewirkt, sondern dass hierbei insbesondere der Druck mitwirkt.

In weit höherem Grade als in der Zusammensetzung der entstehenden Gase markirt sich der Unterschied der Destillation der Fettsubstanzen unter verändertem Druck in den flüssigen Destillationsproducten.

Triolein destillirt bekanntlich im luftverdünnten Raum ohne erhebliche Zersetzung und auch unter gewöhnlichem Luftdruck geht der grösste Theil desselben unzersetzt über; der Rest bildet Acrolein u. a. Zersetzungsproducte. Aehnlich verhält sich der Thran, nur zersetzt er sich etwas leichter. Destillirt man beide, in gleicher Weise wie früher beschrieben, unter Druck, so erhält man schon bei einmaligem Uebertreiben den Haupttheil in Gestalt von Kohlenwasserstoffen im Destillat und durch Wiederholung der Destillation kann fast das gesammte Fett paraffinirt werden. Aus dem theerigen Rückstand lässt sich nach Oeffnen der Röhren durch Erhitzen auf freiem Feuer noch ein erhebliches Quantum Kohlenwasserstofföl gewinnen. Folgende Zusammenstellung enthält die Resultate, welche bei Destillation von je 100 Gewichtstheilen Thran von Menhaden-Fisch und von synthetischem Triolein unter Ueberdruck erhalten wurden:

	Fischthran	
Gase (siehe oben)	8.9 pCt.	
Flüssiges Druckdestillat . .	63.0 »	[1]) (spec. Gew. 0.837)
Destillat des Rückstandes . .	16.5 »	(» » 0.876)
Koks- und Asphaltrückstand .	11.6 »	

	Triolein	
Gase (siehe oben)	10.0 pCt.	
Flüssiges Druckdestillat . .	69.8 »	[2]) (spec. Gew. 0.845)
Destillat des Rückstandes . .	14.1 »	(» » 0.853)
Koks- und Asphaltrückstand .	6.1 »	

Das Wasser, dessen Auftreten deutlich wahrzunehmen ist, konnte vorerst nicht genau quantitativ bestimmt werden; seine Menge kann jedoch nur gering sein, da unter Annahme von 10 pCt. Sauerstoff im Thran und annähernd auch im Triolein nach Abzug von ca. 3 pCt. für die gasigen Producte (Kohlensäure und Kohlenoxyd) nur 7 pCt. Sauerstoff übrig bleiben. Von diesem ist aber jedenfalls ein beträchtlicher Theil in Form sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen in dem öligen Destillat enthalten und nur der Rest für Bildung von Wasser disponibel, welch' letzteres wiederum theilweise in dem Destillat gelöst ist und nur zum anderen Theil sich als tropfbar flüssiges Wasser zeigt. Daher kommt es jedenfalls, dass bei den directen Bestimmungen des Wassers nur 1—1.8 pCt. gefunden wurden. Wegen seiner schweren Ausscheidbarkeit wurde es meist zusammen mit dem öligen Destillat gemessen.

Bringt man aber auch für das Wasser und für die nicht zersetzte Fettsubstanz von den Destillaten des Thrans und des Trioleïns 10 pCt.

---

[1]) Davon waren noch 6.8 pCt. verseifbar.

[2]) Davon waren noch 5.4 pCt. verseifbar.

in Abzug, so bleiben für den Thran noch 69.5, für das Triolein 73.9 Gew.-pCt. Ausbeute von Kohlenwasserstoff-Rohölen, unter Hinzunahme der gasigen Kohlenwasserstoffe über 70 bezw. 75 Gew.-pCt. Dabei dürfen die obigen beiden Beispiele nicht als ausnahmsweise günstige betrachtet werden; es ist vielmehr ofmals gelungen, unter Bildung weit geringerer Rückstände zu arbeiten. Ganz besonders, wenn man die Erhitzung sehr rasch steigert, treten oft nur ganz geringe Destillationsrückstände auf.

Nimmt man bei Trioleïn mit 10.8 pCt. Sauerstoffgehalt eine mögliche theoretische Ausbeute von 85 pCt. Kohlenwasserstoffen an, so repräsentirt die thatsächlich durch Druckdestillation erhaltene Menge an rohen Kohlenwasserstoffen immerhin gegen 90 pCt. der theoretischen.

Ohne Zweifel geht der Paraffinirungsprocess in der Hauptsache schon bei der ersten Destillation vor sich. Dafür spricht die Beschaffenheit des Destillates und ganz besonders die Beobachtung, dass auch die Gasbildung bei der ersten Druckdestillation ungleich stärker ist, als bei der folgenden; schon bei der zweiten beträgt sie nach directer Messung des Gasvolumens nur noch etwa den zehnten Theil, bei der dritten den dreissigsten Theil von derjenigen der ersten.

Bestandtheile des Druckdestillates des Thranes.

Ausser den schon früher isolirten Kohlenwasserstoffen: Pentan, Hexan und Heptan hat Hr. Seidner in meinem Laboratorium noch die folgenden gesättigten Kohlenwasserstoffe durch fractionirte Destillation aus dem Druckdestillat des Fischthranes ausgeschieden und näher bestimmt.

Secundäres Hexan, Diisopropyl, Siedepunkt 57—59°, spec. Gewicht 0.6677 (21°), Dampfdichte 3.04, Kohlenstoff 83.56, Wasserstoff 16.43 (berechnet 83.72 bezw. 16.28 pCt.).

Secundäres Heptan, Aethylisoamyl, Siedepunkt 88—91°, spec. Gewicht 0.6918 (18°), Dampfdichte 3.52, Kohlenstoff 83.81, Wasserstoff 16.26 (berechnet 84.00 bezw. 16.00 pCt.).

Normales Octan, Siedepunkt 123—125°, spec. Gewicht 0.7044 (19°), Dampfdichte 3,93, Kohlenstoff 84.07, Wasserstoff 15.93 (berechnet 84.21 bezw. 15.79 pCt.).

Secundäres Octan, Diisobutyl, Siedepunkt 107—109°, spec. Gewicht 0.702 (17.5°), Dampfdichte 3.04, Kohlenstoff 84.06, Wasserstoff 15.92 pCt.

Normales Nonan, Siedepunkt 148—151°, spec. Gewicht 0.729 (20.5°), Dampfdichte 4.54, Kohlenstoff 84.15, Wasserstoff 15.87 (berechnet 84.32 bezw. 15.68 pCt.).

Wie schon in der ersten Abhandlung mitgetheilt wurde, giebt das rohe Kohlenwasserstoffgemisch, welches bei Destillation des Thranes im Krey'schen Apparate erhalten wird, bei Behandlung mit englischer und mit rauchender Schwefelsäure ca. $^1/_3$ seines Volumens an diese ab. Ohne Zweifel sind unter den aufgenommenen Kohlenwasserstoffen Olefine enthalten; ob auch Naphtone, für deren Vorhandensein gewisse Anzeichen sprechen, soll noch entschieden werden. Jedenfalls sind sie, wenn überhaupt, nur in geringer Menge vorhanden und es soll damit noch keine Erklärung für die grossen Mengen dieser Kohlenwasserstoffe speciell im Erdöl von Baku gegeben sei. Offenbar sind bei der Bildung dieses Erdöles noch weitere Einflüsse thätig gewesen, die noch aufzuklären bleiben, die aber mit der Theorie der Bildung des Erdöles aus thierischen Resten keineswegs in Widerspruch zu stehen brauchen. Ich komme demnächst auf diese specielle Frage zurück.

Erwähnt sei noch, dass die Fraction 140—300° des Rohdestillates aus Thran nach chemischer Reinigung nach der in der Technik üblichen Methode ein Brennpetroleum vom spec. Gewicht 0.802 ergab, welches auf gewöhnlichen Erdöllampen mit ausgezeichnetem Lichteffect (mittlere Leuchtkraft während $5^1/_2$ Stunden Brennzeit mit 10 Linienbrenner von Wild & Wessel: 9.2, von Schuster & Bär: 13.2 Normalkerzenstärken) brannte, so dass in Rücksicht auf diese hohe Leuchtkraft eine Verwerthung gewisser Abfälle von Fetten, insbesondere von Thran durch Druckdestillation für die Zukunft nicht ausgeschlossen erscheint.

Bestandtheile des Druckdestillates aus Tri-Oleïn.

Die Freundlichkeit des Hrn. Dr. M. Albrecht, Director der Oehlrich'schen Mineralölfabriken (Hamburg und Baku), sowie des Chemikers dieser Werke, Hrn. Dr. Albersheim, habe ich es zu danken, dass es mir möglich war, auch die Producte der Druckdestillation des Tri-Oleïns in grösserer Menge zu erhalten und zu isoliren, indem die Genannten auf ihrem Druckdestillationsapparat 5 kg synthetisches Tri-Oleïn bei 10 Atm. Druck destillirten. Es resultirte ein dünnflüssiges braunschwarzes Oel von starker Fluorescenz und dem spec. Gewicht 0.780, welches in jeder Beziehung grosse Aehnlichkeit mit dem auf gleiche Weise aus Thran dargestellten Product zeigte. Es enthielt noch 2.5 pCt. verseifbare Theile und gab ab: an Wasser 1.6, an Natronlauge 2.0, an englischer Schwefelsäure 15.0, an schwache rauchende Schwefelsäure 10.0 pCt. Aus dem hinterbleibenden Rest wurde durch fractionirte Destillation normales Hexan (spec. Gewicht 0.668, Dampfdichte 3.04, Kohlenstoff 83.61, Wasserstoff 16.48 pCt.) und normales Heptan (spec. Gewicht 0.686, Dampfdichte 3.509, Kohlenstoff 83.82, Wasserstoff 16.28 pCt.).

Am Schlusse meiner letzten Abhandlung über denselben Gegenstand [1]) ist in Folge eines Versehens als Meerestiefe, bis zu welcher die Pflanzen muthmasslich wachsen können, 30—40 m statt 130—140 m angegeben. Die gezogenen Schlussfolgerungen sind dadurch nicht berührt, da im einen wie im anderen Falle die marine Flora im Wesentlichen auf die Küstenstriche angewiesen ist (siehe auch Schleiden-Voges »Das Meer« III. Aufl.).

123. C. Engler und W. Kiby: Ueber das β-Methyl-Pyridylketon.

[Aus dem chem. Laboratorium der techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 28. Februar.)

Die Ketone des Pyridins und seiner Abkömmlinge sind bis jetzt verhältnissmässig wenig studirt worden. Ausser den Versuchen Bernthsen's und Mettegang's [2]), welche beim Erhitzen von Benzoylpicolinsäure das Phenyl-Pyridylketon erhielten, und der Bildung des Phenylpyridinketons aus Benzoylpicolinsäure nach Skraup und Cobenzl [3]) sind uns keine Untersuchungen über Ketone des Pyridins bekannt. Bei den nahen Beziehungen der Pyridinderivate zu den Benzolderivaten und der Möglichkeit, auf dem Wege der so genau studirten Reactionen der Benzolketone zu einer Körpergruppe zu gelangen, die mit den natürlichen Alkaloiden in naher Beziehung steht, oder doch vielleicht künstliche Medikamentstoffe zu erhalten, erschien uns die Darstellung einiger einfachen Ketone des Pyridins von Interesse zu sein. Wir versuchten zuerst die Darstellung eines Methylpyridylketons und zwar, nachdem die Einwirkung von Chloracetyl auf Pyridin, auch von Phosgen, nur zu Additionsproducten geführt hatte, durch Destillation von nicotinsaurem und essigsaurem Kalk. Letzterer Weg führte uns zum Ziel.

Unterwirft man ein inniges Gemisch von nicotinsaurem und essigsaurem Kalk im Verhältniss von ungefähr 3 Mol. des ersteren auf 4 Mol. des letzteren in Portionen von ca. 50 g in kleinen Retorten der trocknen Destillation, so geht ein dunkles, in dünner Schicht durchsichtiges Oel über, dessen Gewicht etwa dem der angewandten Nicotin-

[1]) Diese Berichte XXI, 1827.
[2]) Diese Berichte XX, 1208.
[3]) Monatshefte für Chemie 4, 436 u. 479.

säure entspricht. Statt Nicotinsäure kann auch ein saures Salz der Chinolinsäure genommen werden, doch geht dabei die Umsetzung weniger glatt und die Ausbeute ist eine schlechtere. Aus dem rohen Destillat treibt man das Pyridin mittelst Wasserdampf über, wobei man den Process in dem Moment unterbricht, in dem das Destillat Oeltröpfchen ausscheidet. Der Rückstand wird in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Natronlauge übersättigt, wodurch harzige Verunreinigungen ausgeschieden werden, nach deren Beseitigung man mit Aether extrahirt, um den Rückstand der ätherischen Lösung der fractionirten Destillation zu unterwerfen. Aus dem zwischen 200 und 260° siedenden Theil lässt sich zwar das gesuchte Keton durch fractionirte Destillation nicht rein erhalten, doch gelingt die Darstellung desselben durch Erwärmen der Fraction mit ungefähr ihrer gleichen Gewichtsmenge Phenylhydrazin und Zersetzen der auf Zusatz von Alkohol sich ausscheidenden krystallisirten Phenylhydrazinverbindung mittelst concentrirter Salzsäure. Dabei scheidet sich salzsaures Phenylhydrazin ab und aus der salzsauren Flüssigkeit zieht man nach Zerstörung des noch gelösten Phenylhydrazins mittelst Natriumnitrits und Zusatz von überschüssiger Natronlauge das Keton mit Aether aus. Beim Verdunsten des letzteren hinterbleibt das Methyl-Pyridylketon als gelbes Oel, welches constant bei 220° siedet und in reinem Zustand eine farblose Flüssigkeit, die sich jedoch rasch gelb färbt, darstellt. Die Analyse ergab:

	Gefunden		Berechnet auf $C_5H_4N.CO.CH_3$
C	69.65	69.96	69.42 pCt.
H	6.02	5.95	5.78 »

Das Keton ist in allen Säuren leicht löslich, das salzsaure Salz ist so leicht in Wasser löslich, dass es nicht krystallisirt erhalten werden kann, doch bildet es mit Platinchlorid eine krystallisirte Doppelverbindung. Das oxalsaure Salz wird aus Wasser und aus Alkohol krystallisirt erhalten, das Pikrat desgleichen in feinen Nadeln aus ersterem Lösungsmittel.

Mit Phenylhydrazin entsteht direct eine aus Alkohol in schönen gelben Nadeln zu erhaltende Verbindung, Schmelzpunkt 137° (uncor.).

	Gefunden	Berechnet auf $C_{13}H_{13}N_3$
C	74.04	73.93 pCt.
H	6.37	6.16 »
N	20.19	19.90 »

Hydroxylamin bildet beim Vermischen mit dem Keton unter starker Erwärmung eine aus Alkohol leicht in Krystallen zu erhaltende Verbindung vom Schmelzpunkt 112°. Vermischt man salzsaures Hydroxylamin mit dem Keton, so entsteht direct das Hydrochlorat, welches nach Umkrystallisiren aus heissem Alkohol bei 204° schmilzt.

	Gefunden	Berechnet auf $C_7H_8N_2OCl$
C	49.06	48.83 pCt.
Cl	20.55	20.57 »

Durch Versetzen der wässrigen Lösung des Hydrochlorates mit Natriumacetat, Ausschütteln mit Aether und Verdunsten des letzteren erhält man die freie Base, die aus Benzol gut krystallisirt zu erhalten ist.

β-Methyl-Pyridylketon-Quecksilberchlorid fällt beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Quecksilberchlorid und Methlyl-Pyridylketon als weisser krystallinischer Niederschlag. Derselbe löst sich leicht in heissem Wasser und krystallirt beim Erkalten der Lösung fast vollständig in Gestalt feiner blendendweisser Nadeln aus, die bei 158° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
Hg	50.81	51.02 pCt.
Cl	18.05	18.11 »

Wir sind damit beschäftigt, auch eine Reihe von anderen Ketonen des Pyridins auf analoge Weise herzustellen, auch ist es uns bereits gelungen durch Destillation von nicotinsaurem mit ameisensaurem Kalk ein Product zu erhalten, welches mit Phenylhydrazin schöne Krystalle einer Verbindung, wahrscheinlich des Pyridinaldehyds giebt. Wir behalten uns das nähere Studium dieser Verbindungen vor.

Berichtigungen:

Jahrg. XXII, No. 3, S. 421, Z. 10 v. o. lies: »Ber. für $C_6H_5COCH_2Br$«
statt »Ber. für $C_3H_5COCH_2Br$«.

» » » 3, » 318, » 7 v. o. lies: »$k . u^y = \bar{u}^x : t$« statt »$ku^y = \bar{u}^x . t$«

Nächste Sitzung: Montag, 11. März 1889, 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 11. März 1889.

Vorsitzender: Hr. H. Landolt, Vicepräsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Oliveri, Dr. Vincenzo, Peratonea, Dr. Alberto, } Palermo;
Fox, Fred., Leipzig;
Marcus, Ernst, Miersch, Walther, Harries, Carl, } Berlin;
Pohl, O., Smicho (Prag);
Brunswig, Dr. J., Hannover;
Albuquerque, J. P. d', Cambridge (Engl.);
Janssen, Dr. Hermann, Elberfeld;
Heller, Gustav, Abel, Jakob, Laycock, W. J., } Würzburg;
Hafner, Richard, Zürich;
Shimomura, K., Burton, William M., Moulton, Charles W., Williams, Lucius E., Randall, Wyatt W., Brewer, Charles E., Skolfield. H. B., Herly, Charles H., } Baltimore, Md., U. S. A.;
Scheidt, F., Wahl, J., Döpper, C., } Bonn-Poppelsdorf;
Litthauer, Siegfr., Berlin;
Rosam, Ottokar, Mülheim a./Rh.;
Rossolymo, A., Göttingen;
Geissler, Prof. Dr. Ewald, Dresden;
Dressel, Prof. Ludwig, Exaeten (Holland).

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Coste, J. H., Techn. College, Finsbury, London (durch F. Tiemann und J. Biedermann);

Lesinsky, J., Keeperweg 2, Göttingen (durch H. Strassmann und Edw. Gudeman);

Ruer, Dr. Rud., Königstr. 31, Münster i. W.
Coblenz, Virgil, chem. Inst., Strassburg i. E.
} (durch R. Fittig und L. Wolff);

Kandel, Elias,
Düll, Georg,
Klenker, Otto,
Grünberg, Isak,
} techn. Hochschule München (durch W. v. Miller und J. Plöchl);

Herwig, Felix, Maxstr. 4, Würzburg (durch H. Laubmann und W. Wislicenus);

Ludwig, Dr. Eugen, Crasowa (Rumänien) (durch J. Herzig und R. Wegscheider).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

396. Ladenburg, A. Handwörterbuch der Chemie. Lfrg. 32. (Mellithsäure-Milch.)

422. Meyer, Lothar und Seubert, Karl. Das natürliche System der Elemente. Leipzig 1889. Tafel.

608. Day, David T. Mineral resources of the United States. Calendar year 1887. Washington 1888.

Der Vorsitzende: H. Landolt.

Der Schriftführer: A. Pinner.

Mittheilungen.

124. C. Loring Jackson und W. D. Bancroft: Ueber Tetrabromdinitrobenzol.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 8. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Verhalten verschiedener Reagentien gegen Tribromdinitrobenzol und Tribromtrinitrobenzol ist in mehreren aus dem hiesigen Laboratorium stammenden Abhandlungen[1]) beschrieben worden, und da es von Interesse zu sein schien, auch eine Tetrabromverbindung in derselben Weise zu untersuchen, so haben wir das Studium des Tetrabromdinitrobenzols in Angriff genommen und beschreiben in der vorliegenden Abhandlung die ersten von uns erhaltenen Resultate, um in der Lage zu sein, unsere Arbeit über dieses Kapitel der organischen Chemie ohne jede Gefahr der Unterbrechung fortzusetzen.

Eine Reihe von vorläufigen Versuchen hat uns gezeigt, dass Tetrabromdinitrobenzol auf Reagentien nicht mit derselben Leichtigkeit einwirkt wie Tribromdinitrobenzol, welches wiederum weniger reactionsfähig ist als Tribromtrinitrobenzol. So giebt Natracetessigester, welcher mit den beiden Tribromverbindungen in der Kälte sofort eine tiefrothe Lösung bildet, mit dem Tetrabromdinitrobenzol die entsprechende rothe Verbindung erst nach langem Stehen in der Kälte und offenbar in viel geringerer Menge; jedoch scheint diese Substanz dieselben allgemeinen Eigenschaften wie die aus dem Tribromdinitrobenzol erhaltene Verbindung zu besitzen. Auf der andern Seite stehen die beiden Dinitroverbindungen dem Trinitrokörper bei weitem nach in der Leichtigkeit, mit welcher sie durch alkoholisches Ammoniak oder Anilin angegriffen werden; während nämlich die Trinitroverbindung auf diese Reagentien in der Kälte einwirkt, muss man die Dinitrokörper mit denselben auf 100° erhitzen, ehe eine merkliche Reaction eintritt.

Wir haben auch gefunden, dass das Tetrabromdinitrobenzol von einer alkoholischen Lösung von Natronhydrat angegriffen wird, und dass beim Kochen mit einer Lösung von Kaliumsulfocyanat in Aethylalkohol nur eine geringe Reaction stattfindet, dass dagegen bei Anwendung von Amylalkohol als Lösungsmittel eine dunkelrothbraune

[1]) Proc. Amer. Acad. XXIII, 138; Amer. Chem. Journ. X, 283; Proc. Amer. Acad. XXIV, 1; diese Berichte XXI, 1706.

Substanz gebildet wird. In dieser Beziehung gleicht die Tetrabromverbindung genau dem Tribromdinitrobenzol.

Von den Producten dieser verschiedenen Reactionen haben wir bis jetzt nur eines gereinigt und analysirt, welches erhalten wurde bei der Einwirkung von Anilin auf dem Wasserbade und welches lebhaft roth gefärbte mikroskopische Prismen bildet, die bei 175—176° schmelzen. Nach dem Reinigen durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Chloroform und Alkohol gaben dieselben bei der Analyse die folgenden Resultate:

Ber. für $C_6Br(C_6H_5NH)_3(NO_2)_2$		Gefunden
N	13.46	13.81 pCt.
Br	15.38	15.15 »

Es geht hieraus hervor, dass nur drei von den Bromatomen eliminirt worden sind, und zwar sind es aller Wahrscheinlichkeit nach die drei, welche den beiden Nitrogruppen benachbart sind. Wir beabsichtigen Versuche anzustellen, um zu sehen, ob es möglich ist, auch das vierte Bromatom zu eliminiren, werden jedoch zu diesem Zwecke ein anderes Reagens an Stelle des Anilins anwenden, da beim Erhitzen der Mischung von Anilin und Tetrabromdinitrobenzol auf eine höhere Temperatur dieselbe die Neigung zeigt, eine stumpf purpurfarbene Masse von sehr wenig einladenden Eigenschaften zu bilden, welche ihre Entstehung ohne Zweifel einer Reaction verdankt, an welcher die Nitrogruppen theilgenommen haben.

Harvard-Universität Cambridge, U. S. A., d. 25. Jan. 1889.

---

125. K. Auwers: Zur Darstellung der Oxime.

(Eingegangen am 6. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich lassen sich die Ketone mit sehr ungleicher Leichtigkeit in die zugehörigen Oxime überführen: während manche sich bei gewöhnlicher Temperatur momentan mit Hydroxylamin verbinden, kann man die Oxime anderer Ketone nur gewinnen, indem man die letzteren Tage oder Wochen lang mit Hydroxylamin zusammenstehen lässt, oder Tage lang auf dem Wasserbade digerirt, oder auch die Ketone mit salzsaurem Hydroxylamin im Rohr auf hohe Temperatur erhitzt. Auch lassen in diesen Fällen die Ausbeuten häufig sehr viel zu wünschen übrig.

Gelegentlich der Untersuchungen von Hrn. Prof. V. Meyer und mir über die Oxime des Benzils hat es sich herausgestellt, dass es in vielen Fällen von wesentlichem Vortheil ist, das Hydroxylamin in stark alkalischer Lösung auf die betreffende Carbonylverbindung einwirken zu lassen, während man bisher entweder salzsaures Hydroxylamin allein, oder im molecularen Verhältniss mit Soda oder Aetznatron gemengt anzuwenden pflegte, also in saurer oder schwach alkalischer Lösung arbeitete. In einer Reihe von Versuchen mit verschiedenen Ketonen hat sich das Verhältniss von 3 Molekülen Aetznatron auf 1 Molekül salzsaures Hydroxylamin als zweckmässig erwiesen, um eine rasch und sehr glatt verlaufende Umwandlung von Ketonen in Oxime zu bewerkstelligen. Die günstige Wirkung des Ueberschusses von Alkali tritt naturgemäss bei den einzelnen Ketonen in ungleich starkem Maasse hervor; in manchen Fällen — zumal bei Ketonen, die sehr leicht Oxime liefern — ist dieselbe kaum nennenswerth, in anderen dagegen, wie z. B. bei der Darstellung des Campheroxims, leistet das überschüssige Alkali die werthvollsten Dienste. Besonders empfiehlt es sich, in stark alkalischer Lösung zu arbeiten, wenn sich die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur abspielen soll, da sich in diesem Falle die erzielte Beschleunigung der Umsetzung in der Regel am deutlichsten bemerkbar macht, denn ein Tag genügt hier, um Reactionen zu vollenden, welche sonst etwa eine Woche Zeit beanspruchen. Bei Wasserbadtemperatur pflegt die Umsetzung auch bei Verarbeitung grösserer Mengen von Keton in wenigen Stunden beendigt zu sein. Die Ausbeuten waren in den untersuchten Fällen fast stets die theoretischen, und die erhaltenen Oxime sofort rein. Zu vermeiden würde ein Ueberschuss von Alkali nur dann sein, wenn es sich um die Darstellung von Dioximen handelt, welche unter dem Einfluss von Alkali leicht in ihre Anhydride übergehen, wie z. B. das β-Naphtochinondioxim, oder wenn die Ketone, von denen man ausgeht, von Alkali angegriffen werden, wie das Diacetyl u. a.

Als Beispiel für die Wirkung des Hydroxylamins in alkalischer Lösung und für die allgemeine Ausführung der Reaction möge die

Darstellung des Campheroxims

dienen. Dieser Körper wurde bisher gewonnen, indem man eine alkoholische Lösung von Campher mit überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin und der berechneten Menge Soda 8 Tage stehen liess.[1]) In etwa einer Stunde lässt sich die Verbindung auf folgende Weise bereiten. Man löst 10 Theile Campher (1 Mol.) in der 10- bis 20fachen Menge gewöhnlichen Alkohols, fügt dazu eine concentrirte

[1]) Nägeli, diese Berichte XVI, 497.

wässerige Lösung von 7—10 Theilen salzsaurem Hydroxylamin ($1^1/_2$—2 Mol.) und 12—17 Theile Aetznatron ($4^1/_2$—6 Mol.), giebt nöthigenfalls, wenn eine Trübung entstanden ist, noch etwas Alkohol hinzu und digerirt das Gemisch auf dem Wasserbade, bis eine herausgenommene Probe auf Zusatz von Wasser klar bleibt, oder doch die entstandene Trübung durch ein paar Tropfen Natronlauge beseitigt wird, also kein unangegriffener Campher mehr vorhanden ist. Man verdünnt darauf das Reactionsproduct mit Wasser, filtrirt, wenn nöthig, und neutralisirt vorsichtig mit verdünnter Salzsäure. Hierbei scheidet sich das entstandene Campheroxim in feinen, weissen Nadeln ab, die ohne weitere Reinigung bei 115° schmelzen und sich glatt in Alkalien und Säuren lösen, also ein völlig reines Product darstellen. Die Ausbeute an diesem Product beträgt 75 pCt. der Theorie; dem Filtrat lassen sich durch Aether weitere Mengen von Oxim entziehen, die indessen etwas weniger rein sind. Die Umwandlung des Camphers in sein Oxim, die sich, wie erwähnt, auf dem Wasserbade in einer Stunde vollzieht, ist selbst bei gewöhnlicher Temperatur bei Befolgung der gegebenen Vorschrift in einem Tage vollendet.

Welch' grosse Rolle der Ueberschuss von Alkali hierbei spielt, geht aus folgenden Versuchen hervor. 1 g Campher wurde mit der theoretischen Menge (1 Mol.) salzsauren Hydroxylamins und 1 Mol. Aetznatron in alkoholischer Lösung 1 Stunde auf dem Wasserbade digerirt; es waren nur äusserst geringe Mengen Oxim entstanden. In einem zweiten, gleichen Versuche waren 3 Mol. salzsaures Hydroxylamin und 3 Mol. Aetznatron zugesetzt; trotz des grossen Ueberschusses von Hydroxylamin war auch in diesem Falle nur sehr wenig Oxim entstanden. In einem dritten Versuche wurde 1 g Campher mit der theoretischen Menge (1 Mol.) salzsauren Hydroxylamins, aber 3 Mol. Aetznatron 1 Stunde digerirt; diesmal war nahezu die gesammte Menge des Camphers in Oxim verwandelt, der Ueberschuss an Alkali war also bei weitem wirksamer gewesen, als der Ueberschuss an Hydroxylamin.

Erwähnt sei noch, dass auch für die Gewinnung des Benzophenonoxims der eben beschriebene Weg den Vorzug vor dem bisher üblichen verdient. Während Benzophenon von salzsaurem Hydroxylamin nur langsam angegriffen wird, so dass man bei Verarbeitung grösserer Mengen das Gemisch einen ganzen Tag lang in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade digeriren muss, ist bei Anwendung des erwähnten Alkaliüberschusses die Reaction in sehr kurzer Zeit vollendet. Aus dem Reactionsproduct wird durch Salzsäure das Oxim sogleich in reinem Zustande und in der theoretischen Menge gefällt.

Es lag nahe zu versuchen, ob nicht auch aus solchen Körpern, welche sich bisher trotz der in ihnen wahrscheinlich vorhandenen

Carbonylgruppen unzugänglich erwiesen hatten [1]), auf die angegebene Weise Oxime darzustellen wären. Nach Versuchen, die Hr. Dr. F. Quincke im hiesigen Laboratorium angestellt hat, ist dies jedoch nicht der Fall. Untersucht wurden das Diphenylenketonoxyd, sein Dihydroxylderivat, das Euxanthon und die Chelidonsäure — für die freundliche Ueberlassung eines Präparates dieser Substanz sind wir Hrn. Prof. Lieben zu bestem Danke verpflichtet —, bezw. Xanthochelidonsäure, in welche überschüssiges Alkali die Chelidonsäure sofort verwandelt. Keiner der drei Körper lieferte, selbst bei andauernder Digestion auf dem Wasserbade mit Hydroxylamin und Natron, eine stickstoffhaltige Verbindung.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

---

126. H. B. Hill: Ueber ein Methylfurfurol und die entsprechende Methylbrenzschleimsäure.

[Vorläufige Mittheilung.]

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

Vor etwa zwölf Jahren [2]) habe ich auf die Bildung einer verhältnissmässig grossen Menge Furfurols bei der trockenen Destillation des Holzes bei niedriger Temperatur aufmerksam gemacht. Die Reindarstellung der einzelnen gleichzeitig gebildeten höher siedenden Körper schien damals eine so zeitraubende Arbeit, dass die weitere Untersuchung derselben einstweilen bei Seite gelegt wurde. Durch andere Arbeiten verhindert, habe ich das Studium dieser hoch siedenden Producte erst in neuerer Zeit wieder aufnehmen können.

Aus gewöhnlichen Siedekolben kann man das Oel beliebig oft destilliren, ohne irgend welche auch nur entfernt constant siedende Fractionen zu erhalten, unter Anwendung eines Hempel'schen Perlenrohres kommt man jedoch ohne alle Schwierigkeit zum Ziele. Nach wiederholtem Fractioniren erhält man in den unterhalb 205° siedenden Antheilen ausser einer bei 160—165° siedenden, das Furfurol enthaltenden Fraction nur eine bedeutende bei 180—185° siedende und eine kleinere bei 185—190° siedende Fraction, während die zwischen 165 und 180°, sowie die zwischen 190 und 205° siedenden Fractionen beim Umdestilliren immer kleiner werden.

---

[1]) Spiegler, diese Berichte XVII, 807.
V. Meyer, diese Berichte XVII, 1061.

[2]) Diese Berichte X, 936.

Nach fortgesetztem Fractioniren wurde endlich eine bei 184 bis 186° (uncorr.) siedende Fraction gewonnen, welche den grössten Theil des zwischen 180 und 190° siedenden Oeles ausmachte. Das auf diese Weise erhaltene Oel gab mit fuchsinschwefliger Säure eine ausgezeichnete Aldehydreaction, reducirte Silberoxyd leicht beim Erwärmen und gab mit Natriumbisulfit eine schöne krystallinische Verbindung. Der aus der Bisulfitverbindung wieder abgeschiedene Aldehyd siedete constant bei 186.5—187° (Faden ganz im Dampf) unter einem Druck von 756 mm. Da die Eigenschaften dieses Aldehyds kaum einen Zweifel liessen, dass ein Methylfurfurol vorlag, wurde er sogleich in die entsprechende Säure übergeführt. Die Säure war der Brenzschleimsäure sehr ähnlich, schmolz jedoch bei 108 bis 109° und löste sich etwas leichter als jene in Wasser, Benzol oder Chloroform auf. Die Analyse der freien Säure sowie ihres Silbersalzes zeigte, dass in der That eine Methylbrenzschleimsäure vorlag.

	Berechnet für $C_6H_6O_3$	Gefunden
C	57.14	57.01 pCt.
H	4.76	4.84 »

Das Silbersalz ist selbst in heissem Wasser schwer löslich, wird erst beim längeren Kochen zersetzt und krystallisirt beim Erkalten der heissen wässrigen Lösung in feinen Nadeln aus.

	Berechnet für $AgC_6H_5O_3$	Gefunden	
Ag	46.34	46.29	46.30 pCt.

Nach einigen Versuchen, die mit kleinen Mengen Substanz angestellt werden mussten, scheint die Methylbrenzschleimsäure mit wässerigem Brom keine gut krystallisirende der Mucobromsäure entsprechende Säure zu liefern, wohl aber mit trockenem Brom krystallinische Substitutionsproducte zu bilden.

Das Methylfurfurol löst sich in etwa 30 Theilen kaltem Wasser auf. Seine wässerige Lösung giebt mit Ammoniak eine schön krystallisirende bei 86—87° schmelzende Verbindung.

	Berechnet für $(C_6H_6O)_3N_2$	Gefunden
N	9.03	8.96 pCt.

Mit Phenylhydrazin bildet das Methylfurfurol ein flüssiges Hydrazon. Mit Resorcin und Salzsäure liefert es ein orangerothes, mit Pyrogallol ein carmoisinrothes Condensationsproduct. Anilinacetatpapier wird von seiner wässerigen Lösung zuerst nur gelblich gefärbt. Später tritt eine tief orangerothe Färbung ein.

Ueber die Structur dieses Methylfurfurols bezw. der Methylbrenzschleimsäure müssen spätere Versuche entscheiden.

Cambridge, Mass., U. S. A. 19. Februar 1889.

127. R. Reiss: Ueber die in den Samen als Reservestoff abgelagerte Cellulose und eine daraus erhaltene neue Zuckerart, die »Seminose«.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. Wohl.)

Es ist bekannt, dass bei sehr vielen Samen die Zellwände des Endosperms oder der Cotyledonen stark verdickt sind; es ist ferner bekannt, dass bei einem Theil derselben diese Wandverdickungen als Reservestoff für den Keimling dienen, für einen anderen Theil ist es bisher nicht nachgewiesen worden, es stand aber aus dem analogen Verhalten mit den Uebrigen zu erwarten, und ich werde demnächst in einer ausführlichen Arbeit zeigen, dass thatsächlich bei allen Samen, mit stark verdickten Wänden diese Verdickungen als Reservestoff functioniren. Derselbe besteht entweder, wie aus älteren Arbeiten bekannt ist, und wovon man sich leicht auf microchemischem Wege überzeugen kann, aus Amyloid (Tropaeolum, Impatiens, Primula etc.) oder aus Cellulose (Dattel, Steinnuss, Strychnos etc.) Mit denjenigen Samen, welche Amyloid als Reservestoff in den Membranen führen, hat man sich schon mehrfach eingehend beschäftigt[1]), so dass die Botanik hier genügenden Einblick in die Verhältnisse gethan hat. Anders liegt die Sache mit denjenigen Samen, welche als Reservestoff in der Membran Cellulose führen. Mit dem Bewusstsein, dass hier Cellulose vorliegt, hat man sich zufrieden gegeben. Und doch steht von vornherein zu erwarten, dass nicht ganz verschiedene Functionen ein und demselben Körper zufallen. Es will nicht einleuchten, dass Cellulose, welche in den Samen gelöst wird, in allen anderen Fällen unlöslich sein sollte, wo sie das feste Gerüst der Zellen abgiebt. Wenngleich die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, dass es in beiden Fällen der nämliche Körper ist, indem in dem einem Falle die Möglichkeit der Lösung geboten, im anderen nicht geboten ist, so hat jedenfalls diese Möglichkeit wenig Wahrscheinlichkeit für sich, so dass eine eingehende Untersuchung der als Reservestoff abgelagerten Cellulose wünschenswerth erschien. Leider bietet die Chemie keine Anhaltepunkte zur Entscheidung dieser Frage, da ihre gesammte Kenntniss der Cellulose an der Baumwolle gewonnen und von dieser kurzweg auf alle Cellulose übertragen worden ist. Die üblichen microchemischen Methoden der Botanik bieten gleichfalls nicht die Möglich-

---

[1]) Schleiden, Beiträge I, 168.
Nägeli, Pflanzenphysiol. Untersuchungen. 2. Heft. Zürich 1858, 210.
Kabsch, Untersuchung über die chemische Beschaffenheit der Pflanzengewebe. Pringsheim's Jahrbücher III, 397.
Frank, Ueber die anatom. Bedeutung und die Entstehung der vegetab. Schleime. Pringsheim's Jahrbücher V, 1866—67.

keit, unsere Frage zu beantworten, da die betreffenden Reagentien meistens Gruppenreagentien sind. Es blieb kein anderer Weg offen, als eine macrochemische Untersuchung der Reservestoffcellulose. So konnte einerseits eine exacte Grundlage für die botanische Forschung gewonnen, andererseits eine erfolgreiche Erweiterung unserer chemischen Kenntnisse erzielt werden. Obgleich ich in einer ausführlichen Arbeit die Ergebnisse meiner chemischen und botanischen Untersuchung im Zusammenhange darzulegen beabsichtige, dürfte es doch für den Chemiker nicht ohne Interesse sein, in Kürze die Resultate des chemischen Theils meiner Arbeit kennen zu lernen.

Von allen Wegen, welche man zur Charakterisirung der Cellulose einschlagen kann, erwies sich als der geeignetste der der hydrolytischen Spaltung mit Schwefelsäure. Als Material dienten die Spähne, welche bei der Steinnussknopffabrication abfallen. Sie stellen das dickwandige Endosperm der Samen dar. Durch ihre Feinheit und durch ihren geringen pecuniären Werth erwiesen sie sich als ausgezeichnetes Ausgangsmaterial für die chemische Untersuchung. Bei der Behandlung mittelst Schwefelsäure wurde als Endproduct eine rechtsdrehende, Fehling'sche Lösung reducirende und der alkoholischen Gährung fähige Zuckerart erhalten, die bisher noch nicht krystallisirt erhalten worden ist, aber mehrere krystallisirte und so charakteristische Verbindungen liefert, dass Zweifel darüber, dass hier eine neue Zuckerart vorliegt, nicht aufkommen können. Ich benenne den erhaltenen Zucker **Seminose**.

Der Syrup ist schwach gelblich gefärbt, vollkommen klar, durchsichtig und von süssem Geschmack, der von einem in allen Fällen auftretenden, angenehm bitteren Nachgeschmack begleitet ist. Dieser deutet vielleicht darauf hin, dass, bevor die Spaltung der dextrinartigen Zwischenproducte vollendet ist, bereits eine geringe Caramellisirung des gebildeten Zuckers begonnen hat.

Da sich durch Behandlung des Syrups mit Aethylalkohol, Methylalkohol und Aether eine Trennung der Seminose von den Beimengungen nicht erzielen liess, war es bisher nicht möglich, das specifische Drehungs- und Reductionsvermögen der Seminose festzustellen; doch wird sich dieselbe vermuthlich aus einer der im Folgenden beschriebenen schwer löslichen Verbindungen rein darstellen lassen.

I. Phenylhydrazinverbindung.

Mit essigsaurem Phenylhydrazin bildet die wässrige Zuckerlösung sofort in der Kälte in ausserordentlich reichlicher Menge ein farbloses Hydrazon. Dasselbe ist in 80—100 Theilen ungefähr 50—60 pCt. siedendem Alkohol löslich und fällt beim Erkalten grösstentheils wieder aus. Aus kochendem Wasser umzukrystallisiren, erwies sich

als nicht empfehlenswerth, es trat eine geringe Zersetzung ein, und statt des farblosen Productes wurde ein gelblich gefärbtes erhalten.

Das Hydrazon krystallisirt in kleinen Tafeln von rhombischem Umriss und schmilzt bei 185—186°. Die Analyse der Verbindung ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{18}N_2O_5$
C	52.83	53.33 pCt.
H	7.21	6.6 »
N	10.19	10.37 »
O	29.77	29.7 »

Der erhaltene Körper stellt also unter Abspaltung von Wasser eine Verbindung der Zuckerart $C_6H_{12}O_6$ mit 1 Mol. Phenylhydrazin dar und ist demnach als Phenylhydrazon anzusprechen.

II. Bleiverbindung.

Während die Bleiverbindungen der anderen Zuckerarten durch Fällen alkoholischer oder alkalisch wässriger Lösungen erhalten werden, giebt die Seminose schon in neutraler wässriger Lösung mit Bleiessig eine weisse gelatinöse Bleiverbindung, die von einem Ueberschuss an Bleiessig wieder gelöst wird. Dieselbe ist in heissem und in viel kaltem Wasser wenig löslich. Beim Kochen mit Wasser zersetzt sich die Verbindung wie Bleiverbindungen anderer Zuckerarten, unter Abscheidung eines rothen Niederschlages.

Zur Analyse wurde sie über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet.

Es wurden für die Formel $PbO(C_6H_{12}O_6) + H_2O$ stimmende Zahlen erhalten. Nämlich

0.456 Substanz gaben 0.3281 $PbSO_4$.

	Gefunden	Ber. für $PbO(C_6H_{12}O_6)+H_2O$
Pb	49.1	49.17 pCt.

III. Isonitrosoverbindung.

Von allen bekannten Zuckerarten konnte Rischbieth[1]) eine Isonitrosoverbindung nur von der Galactose erhalten, nicht von Dextrose, Lävulose und Arabinose.

Seminose liefert gleich der Galactose eine krystallisirte Isonitrosoverbindung. Die Verbindung begann bereits nach wenigen Minuten in schönen farblosen Krystallen sich abzuscheiden, und wurde in reichlichster Menge erhalten.

Zur Feststellung der Zusammensetzung wurde der Stickstoff volumetrisch bestimmt.

---

[1]) Diese Berichte XX, 2673.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0.3999 g Substanz entwickelten 25.2 ccm Stickstoff bei 16° C. und 746 mm Barometerstand, also:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{13}O_6N$
N	7.2	7.18 pCt.

Es hatte sich somit 1 Molekül Seminose mit 1 Molekül Hydroxylamin verbunden. Die Substanz ist in Wasser ziemlich leicht löslich und schmilzt wie die Isonitrosoverbindung der Galactose bei 176°, indem sie sich bräunt.

Aus den angeführten Thatsachen geht mit Sicherheit hervor, dass hier eine neue Zuckerart vorliegt, wenn dieselbe auch noch nicht in voller Reinheit erhalten werden konnte. Dass sie nicht identisch ist mit der von E. Fischer und Joseph Hirschberger[1]) durch Oxydation des Mannits mit Salpetersäure erhaltenen Mannose, die später von Tollens und Gans[2]) durch die Inversion des Salepschleims ebenfalls dargestellt wurde, und welche die einzig bisher bekannte Zuckerart darstellt, die ein schwer lösliches Phenylhydrazon bildet, ergiebt sich aus dem Verhalten der Bleiverbindung, denn die Seminose fällt mit Bleiessig aus neutraler Lösung, während die Mannose wie alle Zuckerarten mit Ausnahme der Raffinose erst durch ammoniakalischen Bleiessig niedergeschlagen wird.

Die Bildung von Seminose, die durch ihr schwer lösliches Phenylhydrazon und die Bleiverbindung ausserordentlich leicht nachzuweisen ist, bildet ein vorzügliches Mittel, die als Reservestoff abgelagerte Cellulose macrochemisch von gewöhnlicher Cellulose und amyloidartigen Substanzen zu unterscheiden.

Mit Rücksicht auf die in der Einleitung bereits berührte botanische Fragestellung wurde eine grössere Reihe von Samen mit verdickten Zellwänden aus verschiedenen Pflanzenfamilien näher untersucht.

Die Seminose konnte erhalten werden bei:

Palmen, (Phytelephas macrocarpa, Phoenix dactylifera, Chamaerops humilis, Lodoicea Seychellarum, Elaïs guineensis);
Liliaceen, (Allium Cepa, Asparagus officinalis);
Irideen, (Iris pseudacorus);
Loganiaceen, (Strychnos nux vomica);
Rubiaceen, (Coffea arabica).

Wenngleich zu erwarten stand, dass aus denjenigen Samen deren Zellwandverdickung aus Amyloid besteht, die Seminose nicht zu erhalten war, so war es immerhin wünschenswerth das Verhalten näher festzustellen. Die folgenden untersuchten Samen gaben denn auch bei

[1]) Diese Berichte XXI, 1805; XXII, 369.
[2]) Diese Berichte XXI, 2150.

der hydrolytischen Spaltung keine Seminose: Impatiens Balsaminea, Tropaeolum majus, Primula officinalis und Paeonia officinalis.

Dem ungleichen chemischen Verhalten bei der Verzuckerung entspricht auch das microchemische Verhalten der intacten Zellwände, indem die Samen, welche Seminose lieferten, eine Blaufärbung der Membran erst durch Chlorzinkjod, diejenige, welche ihn nicht lieferten, bereits durch Jod zeigten, was den Angaben von Frank[1]) vollkommen entspricht.

Der chemische Theil meiner botanischen Arbeit wurde im Laboratorium des Vereins für Rübenzuckerindustrie mit gütiger Genehmigung des Vorstandes desselben, Hrn. Privatdocent Dr. Herzfeld, unter thatkräftiger Unterstützung des Assistenten Hrn. Dr. Wohl ausgeführt. Ich ergreife hier gern die Gelegenheit, beiden Herren meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Berlin, im März 1889.

---

128. Robert Behrend und Karl Leuchs: Ueber Benzylderivate des Hydroxylamins.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 11. März.)

Bei der Abfassung unserer vor Kurzem[2]) veröffentlichten vorläufigen Mittheilung hatten wir übersehen, dass vor einigen Jahren von Walder[3]) eine Reihe von Derivaten des bei 123° schmelzenden Dibenzylhydroxylamins dargestellt ist. Hr. Geheimrath V. Meyer, in dessen Laboratorium die Untersuchungen Walder's ausgeführt sind, war so freundlich, uns auf dies Versehen aufmerksam zu machen, wofür wir demselben unseren besten Dank aussprechen.

Walder erhielt durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Dibenzylhydroxylamin, Schmelzpunkt 123°, in alkoholischer Lösung ein festes, bei 119° schmelzendes Tribenzylhydroxylamin. Wir haben, allerdings unter anderen Bedingungen arbeitend, sowohl aus dem bei 123° schmelzenden Dibenzylhydroxylamin, wie auch aus dem aus Benzylacetoxim dargestellten Monobenzylhydroxylamin stets ein öliges Tribenzylhydroxylamin von basischen Eigenschaften neben einem

[1]) loc. cit.

[2]) Diese Berichte XXII, 384.

[3]) Diese Berichte XIX, 1626 u. 3287, sowie XX, 1751.

indifferenten gleichfalls öligen Körper erhalten, dem wahrscheinlich ebenfalls die Zusammensetzung des Tribenzylhydroxylamins zukommt.

Wenn man bei Gegenwart von Natriumcarbonat in alkoholischer Lösung moleculare Mengen von Benzylchlorid und salzsaurem Benzylhydroxylamin auf einander einwirken lässt, so erhält man neben Di- und Tribenzylhydroxylamin, wie in unserer vorigen Mittheilung beschrieben, stets Benzylhydroxylamin zurück. Vermehrt man dementsprechend die Menge des Benzylchlorids um die Hälfte, so bleibt kein Benzylhydroxylamin unverändert. Aus dem entstandenen Oel kann das Dibenzylhydroxylamin vermittelst seines in Wasser und Alkohol schwerlöslichen Chlorhydrats leicht in reinem Zustande gewonnen werden. Das salzsaure Tribenzylhydroxylamin wird durch Wasser zersetzt und geht beim Ausschütteln der wässrigen Lösung mit Aether nebst dem indifferenten Oel in letzteren über. Versetzt man diese ätherische Lösung mit Platinchlorid, so scheidet sich das Platindoppelsalz des Tribenzylhydroxylamins in krystallinischer Form ab. Dasselbe ist auch in kaltem Alkohol sehr schwer löslich und fällt daraus in von Prismen und Domenflächen begrenzten charakteristischen Krystallen. Es schmilzt bei 155—157° unter Zersetzung.

Ber. für $[(C_7H_7)_3NO]_2PtCl_6$		Gefunden
C	49.62	49.48 pCt.
H	4.34	4.59 »
N	2.76	2.73 »
Pt	19.17	19.36 »
Cl	20.94	20.79 »

Beim Versetzen der alkoholischen Lösung des Oeles mit Pikrinsäure fällt das sehr schwer lösliche Pikrat des Tribenzylhydroxylamins. Dasselbe erweicht bei 128° und schmilzt bei 131—132.

Aus dem reinen Pikrat oder Platindoppelsalz erhält man Tribenzylhydroxylamin stets wieder als Oel. Dasselbe erstarrt beim Verreiben mit concentrirter Salzsäure zu einem festen Chlorhydrat, welches aus Salzsäure in Nadeln krystallisirt. Der Schmelzpunkt liegt bei 91° nach vorherigem Erweichen. Durch Wasser wird das Salz unter Oelabscheidung zersetzt.

Ber. für $(C_7H_7)_3NO.HCl$		Gefunden
Cl	10.44	10.19 pCt.

Das Filtrat vom Platindoppelsalz oder Pikrat scheidet beim Verdünnen mit Wasser ein Oel ab, das keine basischen Eigenschaften besitzt. Die nähere Untersuchung desselben steht noch aus, da aber die früher mitgetheilte Analyse des rohen Oeles, welches Tribenzylhydroxylamin und den indifferenten Körper in nahezu gleichen Mengen enthält, ebenfalls annähernd die für Tribenzylhydroxylamin berechneten Zahlen ergab, so scheint der letztere gleichfalls die Zusammensetzung

des Tribenzylhydroxylamins zu besitzen. Die von Walder erhaltene Substanz vom Schmelzpunkt 119° wäre dann der dritte gleich zusammengesetzte Körper. Ob hier wirklich isomere Verbindungen vorliegen und wie diese Isomerien gegebenenfalls zu erklären sind, müssen weitere Untersuchungen ergeben.

Das in der vorigen Abhandlung beschriebene, aus festem Dibenzylhydroxylamin und Benzylchlorid neben Di- und Tribenzylamin erhaltene Oel enthält ebenfalls das ölige Tribenzylhydroxylamin neben einem indifferenten Körper. Mit Platinchlorid liefert es das bei 155 bis 157° schmelzende Doppelsalz von der charakteristischen Krystallform.

	Berechnet	Gefunden
Pt	19.17	19.34 pCt.
Cl	20.94	21.12 »
C	49.62	50.06 »
H	4.34	4.12 »

Das Pikrat schmilzt bei 131—132°.

Ber. für $(C_7H_7)_3NO . C_6H_3N_3O_7$		Gefunden
N	10.57	10.48 pCt.

Das aus reinem Pikrat abgeschiedene Tribenzylhydroxylamin lieferte mit concentrirter Salzsäure auf 160° erhitzt beträchtliche Mengen des bei 123° schmelzenden Dibenzylhydroxylamins neben anderen Zersetzungsproducten.

β-Monobenzylhydroxylamin.

Das Dibenzylhydroxylamin vom Schmelzpunkt 123° wird, wie schon Walder beobachtete, beim Kochen mit concentrirter Salzsäure nicht verändert. Wir haben festgestellt, dass selbst bei mehrstündigem Erhitzen auf 130° kaum spurenweise Zersetzung eintritt.

Wenn man dagegen das flüssige Isomere[1]) mit concentrirter Salzsäure am Rückflusskühler kocht, so tritt alsbald Bildung von Benzylchlorid ein. Erhitzt man einige Stunden auf 130°, so findet man über der klaren salzsauren Lösung eine Oelschicht, die sich durch Geruch und Siedepunkt als aus Benzylchlorid bestehend zu erkennen giebt. Wenn man nach Entfernung des letzteren die Lösung alkalisch macht, ausäthert und in die ätherische Lösung Salzsäuregas einleitet, so fällt ein öliges Chlorhydrat, welches im Exsiccator allmählich zu breiten Nadeln erstarrt. Daneben entsteht noch ein festes indifferentes Product. Das salzsaure Salz besitzt den Chlorgehalt des salzsauren Monobenzylhydroxylamins.

	Berechnet	Gefunden
Cl	22.22	22.04 pCt.

[1]) Diese Berichte XXII, 385.

Im Gegensatz zu dem aus Benzylacetoxim dargestellten Isomeren, aus welchem es durch Einführung und Abspaltung von Benzyl entsteht, ist es in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Aus der alkoholischen Lösung fällt es in glänzenden Nädelchen, die bei 110° schmelzen, aber schon vorher erweichen. Fehling'sche Lösung reducirt es schon in der Kälte.

Es sind hiernach also 2 Monobenzyl-, 2 Dibenzyl- und ein Tribenzylhydroxylamin auf ihre Spaltbarkeit durch wässrige Salzsäure untersucht. Wenn man annimmt, dass die Benzylgruppen, welche durch Salzsäure als Benzylchlorid abgespalten werden, durch Vermittelung des Sauerstoffs an Stickstoff gebunden sind, die nicht abspaltbaren aber mit letzterem direct in Verbindung stehen, so gewinnt man die durch folgende Formeln ausgedrückte Vorstellung von der Constitution jener Körper.

I. α-Benzylhydroxylamin, $H_2N.OC_7H_7$, aus Benzylacetoxim, wird durch Salzsäure leicht gespalten. Chlorhydrat bildet schwer lösliche Blättchen, schmilzt nicht.

II. β-Benzylhydroxylamin, $(C_7H_7)H.NOH$, aus α-Dibenzylhydroxylamin durch Spaltung mit Salzsäure erhalten, wird durch letztere nicht weiter verändert. Chlorhydrat ist leicht löslich, krystallisirt in Nadeln vom Schmelzpunkt 110°.

III. α-Dibenzylhydroxylamin, $(C_7H_7)HN.OC_7H_7$, aus α-Benzylhydroxylamin und Benzylchlorid, flüssig, wird durch Salzsäure in β-Benzylhydroxylamin und Benzylchlorid gespalten.

IV. β-Dibenzylhydroxylamin, $(C_7H_7)_2N.OH$, schmilzt bei 123°, wird durch Salzsäure nicht verändert.

V. Tribenzylhydroxylamin, $(C_7H_7)_2N.OC_7H_7$; flüssig. Pikrat schmilzt bei 131—132°. — Liefert mit Salzsäure β-Dibenzylhydroxylamin.

Das von uns dargestellte β-Benzylhydroxylamin ist identisch mit dem von Beckmann[1]) aus dem Benzyläther des β-Benzaldoxims gewonnenen Körper. Für eine behufs Vergleichung uns freundlichst zur Verfügung gestellte Probe des salzsauren Salzes der letzteren Verbindung sind wir Hrn. Dr. Beckmann zu Dank verpflichtet. Das Aussehen der beiden Körper war ganz gleich, bei der Schmelzpunktbestimmung schmolzen beide gleichzeitig bei 110° nach vorherigem Erweichen.

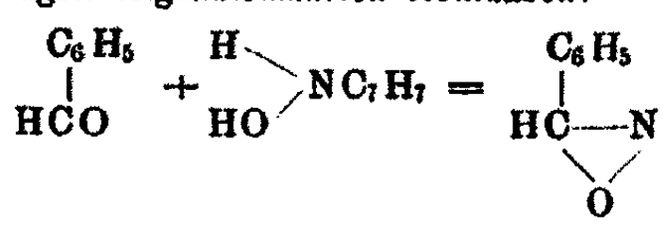
Zur sicheren Identificirung haben wir noch aus unserem β-Benzylhydroxylamin den von Beckmann beschriebenen Benzyläther des β-Benzaldoxims dargestellt. Wir erhielten denselben in den charak-

[1]) Diese Berichte XXII, 438.

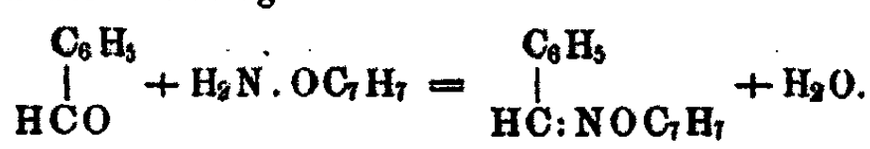
teristischen, watteartig verfilzten Nädelchen vom Schmelzpunkt 81 bis 82°.

Ber. für $C_6H_5CHNC_7H_7O$		Gefunden
N	6.65	6.26 pCt.

Besitzt das β-Benzylhydroxylamin die von uns angenommene Constitution, so wird man die Entstehung des Benzyl-β-benzaldoxims ungezwungen folgendermaassen formuliren:



Das flüssige Benzyl-α-benzaldoxim entsteht aus α-Benzylhydroxylamin nach der Gleichung:



Den beiden Benzaldoximen kommen dann natürlich die Formeln zu:

α-Benzaldoxim β-Benzaldoxim.

Die Isomerie der Benzaldoxime erklärt sich hiernach ungezwungen, ohne dass man den Boden der Structurtheorie zu verlassen oder fünfwerthigen Stickstoff anzunehmen brauchte.

Ist aber einmal die Existenz von Oximen, welche die Gruppe $\overset{|}{C}\!\!<\!\!\begin{smallmatrix}N\,H\\ O\end{smallmatrix}$ enthalten, nachgewiesen, so werden auch die von V. Meyer in diesen Berichten XXI, S. 803 für eines der isomeren Benzildioxime als möglich aufgestellten Formeln III—VII wahrscheinlich gemacht. Die allerdings schwerwiegenden Bedenken, welche V. Meyer gegen diese Formeln erhebt, dürften doch nicht unbedingt zu deren Verwerfung nöthigen.

Da sowohl V. Meyer als auch Beckmann weiteres thatsächliches Material zur Beurtheilung dieser principiell wichtigen Frage in Aussicht gestellt haben, so sehen wir von einer eingehenderen Erörterung derselben ab.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass die obige Erklärungsweise auch auf die noch räthselhaften, von Lossen als physikalische bezeichneten

Isomerien der Hydroxamsäuren Anwendung finden kann; doch sind zur Entscheidung der Frage noch besondere von diesem Gesichtspunkte aus angestellte Versuche nothwendig.

Mit der genaueren Untersuchung der Benzylderivate des Hydroxylamins, sowie der bei ihrer Darstellung entstehenden Nebenproducte sind wir beschäftigt.

Leipzig, den 9. März.

I. Chemisches Laboratorium der Universität.

---

129. R. W. Bauer: Ueber eine aus Laminariaschleim entstehende Zuckerart.

(Eingegangen am 11. März.)

99 g von mit Alkohol vorher ausgekochter Laminariapflanze, welche im Ende des Monats August 1885 bei Helgoland dem Meere entfischt worden war, wurden im Göttinger agricultur-chemischen Laboratorium im Frühjahr des folgenden Jahres mit 20 g Schwefelsäure von 1.84 spec. Gew. und 600 g Wasser zwölf Stunden der Temperatur eines siedenden Wasserbades ausgesetzt. Die mit Schlemmkreide abgesättigte, zum Syrup eingedampfte Lösung wurde wiederholt mit Alkohol ausgekocht. Das über Schwefelsäure in einem grossen Exsiccator das nächste Jahr stehen gelassene Filtrat ergab nach Einrühren von Dextrosekrystallen aus Lichenin [1]) einen Krystallbrei, welcher, von der Mutterlauge auf poröser Thonunterlage getrennt, 1.1130 g einer deutlich süss schmeckenden Zuckerart lieferte.

Zum Polarisiren wurden 1.000 g zu 15 ccm gelöst und in ein zwei Decimeterrohr gefüllt.

Mein Soleil-Ventzke-Scheibler'scher Halbschattenapparat ergab nach 4 Stunden $+ 20^0$, nach weiteren 12 Stunden $+ 18^0$, woraus für $[\alpha]_D$ bei 14^0 C. $+ 46.71^0$ folgt. Neuerdings habe ich an dem Präparat noch die E. Fischer'sche Phenylhydrazinreaction ausgeführt und den Schmelzpunkt bei gegen 140^0 liegend an einem Krystalle abgelesen.

Ich halte hiernach das Entstehen des Dextrosehydrates aus Laminariaschleim für nachgewiesen.

Memel, im März 1889. Privatlaboratorium des Verfassers.

---

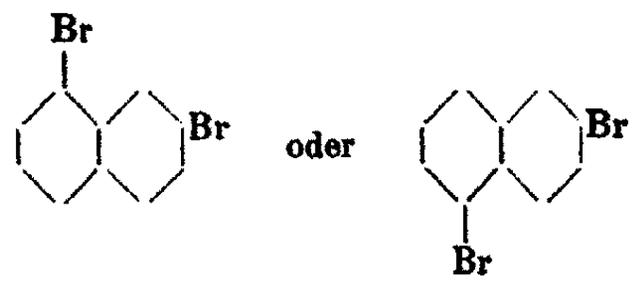
[1]) Journ. für prakt. Chem. [34], 50.

130. S. Forsling: Beitrag zur Constitution der β-Naphtylamin-α-sulfosäure.

(Eingegangen am 11. März.)

Als ich die im Heft 3 von Pfitzinger und Duisberg und von Immerheiser angekündigten Untersuchungen über die Constitution der β-Naphtol-α-sulfosäure und der β-Naphtylamin-α-sulfosäure zu lesen bekam, war ich mit der den β-Naphtylamin- und β-Naphtol-α-sulfosäuren entsprechenden β-Bromnaphtalinsulfosäure beschäftigt. Obgleich diese Untersuchung nicht vollendet ist, möchte ich doch eine vorläufige Mittheilung liefern, weil ich durch meine Untersuchungen über die β-Bromnaphtalinsulfosäure einen Beitrag zur Constitution dieser drei Säuren liefern kann.

Durch Diazotiren der β-Naphtylamin-α-sulfosäure und Behandeln der Diazosäure mit Kupferbromür und concentrirter Bromwasserstoffsäure habe ich die entsprechende Bromnaphtalinsulfosäure erhalten. Aus dem Kaliumsalze dieser Säure habe ich auf gewöhnliche Weise ein Bromid und hieraus ein Dibromnaphtalin mit dem Schmelzpunkte 75° C. dargestellt. Dieses Dibromnaphtalin ist vorher von Meldola[1]) und von Darmstädter und Wichelhaus[2]) erhalten. Nach Meldola ist seine Constitution entweder



Früher[3]) habe ich aus der β-Naphtylamin-α-sulfosäure ein Dichlornaphtalin mit dem Schmelzpunkt 62°[4]) erhalten, welches entweder die beiden Chloratome in demselben Benzolkerne hat oder nach Erdmann[5]) die Constitution $\beta_1 = \alpha_1$ besitzt. Da nun das Dichlornaphtalin und das Dibromnaphtalin die Chlor- und Bromatome in derselben Stellung im Naphtalinkerne haben müssen, folgt, dass die

[1]) Journal of the Chem. Soc. 1885, 497.

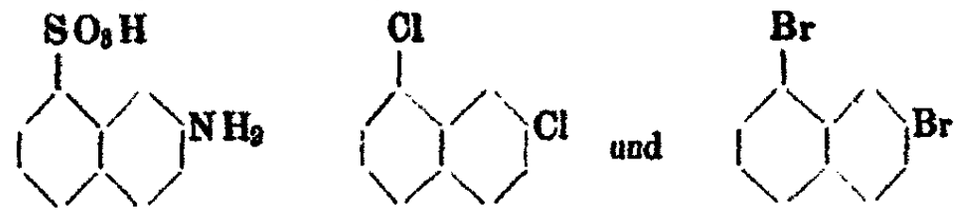
[2]) Ann. Chem. Pharm. 152, 298.

[3]) Diese Berichte XX, 2099 und XXI, 2802.

[4]) In den vorigen Mittheilungen habe ich als den Schmelzpunkt dieses Dichlornaphtalins 61.5° C. angegeben, aber nach wiederholtem Krystallisiren aus verschiedenen Lösungsmitteln und Destillation mit Wasserdampf habe ich den Schmelzpunkt constant bei 62.0° C. gefunden. Arnell hat mir mitgetheilt, dass er auch denselben Schmelzpunkt gefunden hat.

[5]) Ann. Chem. Pharm. 247.

β-Naphtylamin-α-sulfosäure, das Dichlornaphtalin (Schmp. 62°) und das Dibromnaphtalin (Schmp. 75°) von der Constitution:



sind.

Upsala, im Februar 1889. Universitätslaboratorium.

131. Max Gröger: Ueber die Dioxystearinsäure.

(Eingegangen am 13. März.)

In einer vorläufigen Mittheilung (diese Berichte XVIII, 1268) beschrieb ich eine Säure, die bei der Oxydation von Talgfettsäuren mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung entsteht, welcher ich die Formel $C_{26}H_{52}O_6$ beilegte.

Zwei Monate später veröffentlichte A. Saytzeff (Journ. für prakt. Chem. 31, 541), dass er das Studium der Oxydationsproducte der Oelsäure schon vor mir begonnen und zu abweichenden Ergebnissen gelangt sei, über welche er dann ausführlich (Journ. für prakt. Chem. 33, 300) berichtete. Er erhielt bei der Oxydation der Oelsäure eine Dioxystearinsäure, deren Eigenschaften denen der von mir beschriebenen Säure so ähnlich sind, dass die Vermuthung ihrer Identität nahe liegt. Längere Zeit durch andere Arbeiten verhindert, habe ich erst jetzt die Untersuchung der aus Rindstalg dargestellten Säure wieder aufgenommen.

Die in Saytzeff's Abhandlung angeführten Analysen der aus Alkohol umkrystallisirten Dioxystearinsäure entsprechen viel besser der Formel $C_{26}H_{52}O_6$, als der Formel $C_{18}H_{36}O_4$; erst nach dem Waschen mit warmem Wasser, Trocknen, Ausziehen mit warmem Aether erhielt er eine Säure, die bei der Analyse auf die Formel $C_{18}H_{36}O_4$ ziemlich gut stimmende Zahlen gab. Die von mir beschriebene Säure derselben Behandlung unterworfen und neuerdings analysirt gab:

	I.	II.	III.	$C_{18}H_{36}O_4$ verlangt	$C_{26}H_{52}O_6$ verlangt
C	68.02	68.14	68.24	68.35	67.82
H	11.38	11.37	11.30	11.39	11.30
O	—	—	—	20.25	20.87

Nochmals aus Alkohol umkrystallisirt:

	I.	II.
C	68.19	68.25
H	11.38	11.35
O	—	—

Zur Aufstellung der Formel $C_{26}H_{52}O_6$ hat mich hauptsächlich die genaue Uebereinstimmung zweier vollständiger Analysen des Silbersalzes von verschiedenen Darstellungen verleitet. Die von mir befolgte Darstellungsweise hat sich aber als unbrauchbar erwiesen. Versetzt man nämlich die ammoniakalische Lösung der Säure mit ammoniakalischer Silbernitratlösung und bringt durch Zutröpfeln verdünnter Salpetersäure das Silbersalz zur Ausfällung, so erhält man je nach dem grösseren oder geringeren Ammoniaküberschuss Niederschläge von sehr wechselndem Silbergehalte. Damals liess ich absichtlich einen geringen Ammoniaküberschuss, um die Bildung eines sauren Salzes, beziehungsweise die Abscheidung freier Säure zu verhindern; gerade dadurch aber gelangte ich zu falschen Ergebnissen, weil, wie ich jetzt nachgewiesen, mit dem Silbersalz ein schwer lösliches saures Ammoniumsalz der Säure mitfällt, dessen Menge mit dem Ammoniaküberschuss zunimmt. Ich erhielt so Niederschläge, deren Silbergehalt zwischen 11.86 bis 22.65 schwankte; alle gaben beim Erwärmen mit Kalilauge Ammoniak ab. Mit verdünnter Salpetersäure möglichst genau neutralisirt war der Silbergehalt des Niederschlages 25.13, ein geringer Salpetersäureüberschuss drückte ihn wieder herab auf 22.70. In letzterem Falle enthielt er freie Säure, die durch Alkohol ausgezogen werden konnte.

Das Silbersalz, durch Absättigen der Lösung der Säure in absolutem Alkohol mit wasserfreiem Natriumcarbonat und Fällen der filtrirten Natriumsalzlösung mit überschüssigem Silbernitrat dargestellt, gab bei der Analyse:

	I.	II.	III.	$C_{18}H_{35}AgO_4$ verlangt
C	50.90	—	—	51.06
H	8.27	—	—	8.27
Ag	—	25.35	25.47	25.53
O	—	—	—	15.13

Das Aequivalentgewicht der Säure wurde durch Titration der alkoholischen Lösung mit zehntel-normal-alkoholischer Kalilauge und Phenolphtaleïn als Indicator zu 314.9, 316.2, 315.4 gefunden, während $C_{18}H_{36}O_4$ 316 verlangt.

Der Erstarrungspunkt der Säure ist 120—121°. Der Schmelzpunkt wurde nach dem Piccard'schen Verfahren zu 125—125.5° gefunden. Im Haarröhrchen in geschmolzenem Zustande aufgesaugt und wieder erstarren gelassen zeigt die Säure bei 126.5—127° be-

ginnende, bei 128.5° völlige Durchsichtigkeit. Beim Erhitzen der nicht geschmolzen gewesenen Säure im Haarröhrchen tritt erst bei 130.5—131.5° vollständige Schmelzung ein. Auch nach wiederholtem Umkrystallisiren der Säure aus Alkohol erhielt ich keine anderen Zahlen.

Ich halte die Piccard'sche Methode, namentlich bei Anwendung eines Quecksilbertropfens als Absperrflüssigkeit, für die zuverlässigste, weil bei verschiedenen Bestimmungen Werthe gefunden werden, welche kaum um 0.5° von einander abweichen. Alle Bestimmungen wurden im Schwefelsäurebade bei möglichst allmählicher Temperaturänderung mit den neuen Geissler'schen Thermometern mehrmals ausgeführt.

Der Erstarrungspunkt stimmt mit dem von Saytzeff für die Dioxystearinsäure angegebenen (119—122°) überein, nicht so der Schmelzpunkt, für welchen er den Werth 136.5° ohne Angabe der Bestimmungsweise namhaft macht. Die Ursache dieser Abweichung vermag ich nicht anzugeben, aber ein Unterschied von 16° zwischen Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt scheint mir bei einem einheitlichen Stoffe unwahrscheinlich. Abgesehen davon lassen aber die angeführten Versuchsergebnisse keinen Zweifel, dass die zuerst von mir aus Rindstalg dargestellte Säure von der vermeintlichen Formel $C_{26}H_{52}O_6$ mit der von Saytzeff aus Oelsäure erhaltenen Dioxystearinsäure $C_{18}H_{36}O_4$ identisch ist.

Brünn, 9. März 1889.

Laboratorium der deutschen Staatsgewerbeschule.

---

132. Otto Fischer und Leonhard Wacker: Ueber die Einwirkung von Nitrosobasen auf Phenylhydrazin. II.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

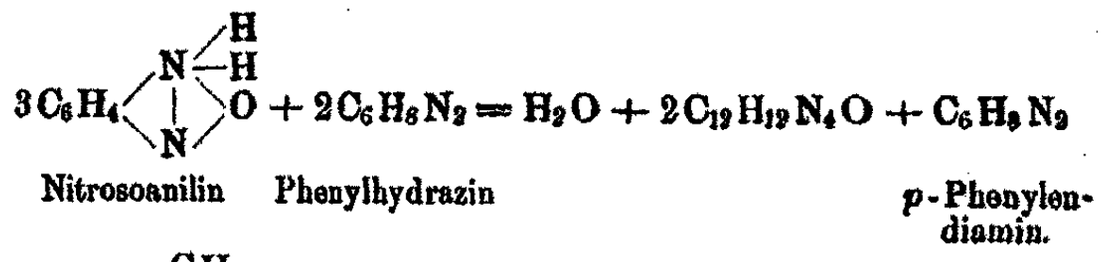
(Eingegangen am 13. März.)

In unserer letzten Mittheilung[1]) über diesen Gegenstand wurden eingehend die eigenthümlichen Reactionen geschildert, welche bei der Einwirkung von Nitrosoanilin, Nitrosodimethylanilin, Nitrosodiphenylamin und Nitrosophenol auf Phenylhydrazin in neutraler und saurer Lösung eintreten.

---

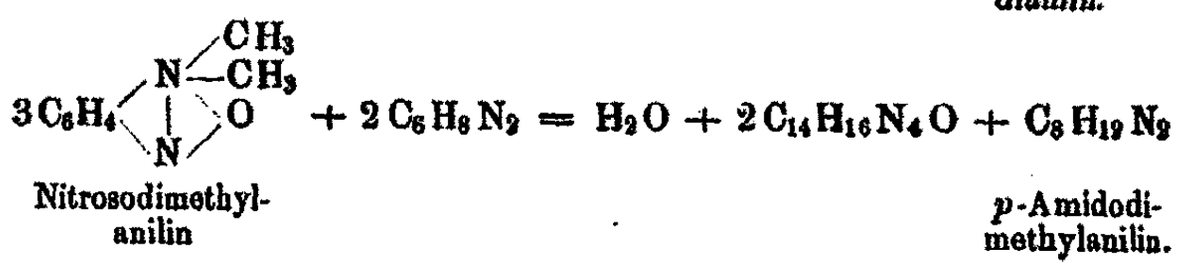
[1]) Diese Berichte XXI, 685.

In saurer (besonders essigsaurer) Lösung reagiren die Nitrosobasen mit Phenylhydrazin im Sinne der folgenden Gleichung:



$$3C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N\langle^{H}_{H}\\ |\\ N\end{matrix}\right\rangle O + 2C_6H_8N_2 = H_2O + 2C_{12}H_{12}N_4O + C_6H_8N_2$$

Nitrosoanilin Phenylhydrazin *p*-Phenylendiamin.



$$3C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N\langle^{CH_3}_{CH_3}\\ |\\ N\end{matrix}\right\rangle O + 2C_6H_8N_2 = H_2O + 2C_{14}H_{16}N_4O + C_8H_{12}N_2$$

Nitrosodimethylanilin *p*-Amidodimethylanilin.

Die entstandenen Substanzen zeigten das Verhalten von Diazokörpern, weshalb sie als Diazobenzolnitrosoanilin und Diazobenzolnitrosodimethylanilin bezeichnet wurde.

Sie zersetzen sich, wie damals angegeben, mit verdünnten wässrigen Mineralsäuren gekocht unter Stickstoffentwicklung in Phenol und die Nitrosobasen, von denen man ausgegangen war. In neuerer Zeit haben wir diesen Process genauer studirt und ausser den obigen Substanzen auch die entsprechenden Diamine, *p*-Phenylendiamin und Dimethyl-*p*-phenylendiamin, nachgewiesen. Die Trennung der einzelnen Substanzen geschah in folgender Weise.

1 Theil Diazobenzolnitrosodimethylanilin wurde mit 3 Theilen verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) und 7—8 Theilen Wasser auf 100° erwärmt. Dabei tritt eine ziemlich heftige Stickstoffentwicklung ein und der Körper geht mit brauner Farbe in Lösung. Die noch warme Lösung wurde von etwas braunem Harz filtrirt und dann nach dem Erkalten ausgeäthert. Der Aether nimmt unreines Phenol auf, welches durch Destillation im Wasserdampfstrome gereinigt wurde.

Macht man die ausgeätherte Mutterlauge alkalisch, so entzieht jetzt Aether der Lösung Nitrosodimethylanilin und Dimethyl-*p*-phenylendiamin. Von diesen Substanzen liess sich das erstere ohne weiteres durch Krystallisation rein darstellen. Will man jedoch das Diamin rein gewinnen, so ist es zweckmässig, die alkalische Flüssigkeit zu kochen, dabei entsteht bekanntlich aus Nitrosodimethylanilin Nitrosophenol und Dimethylamin, während das Dimethyl-*p*-phenylendiamin nicht verändert wird und nun der Lösung durch Aether entzogen werden kann. Nitrosophenolnatrium bleibt in der Mutterlauge.

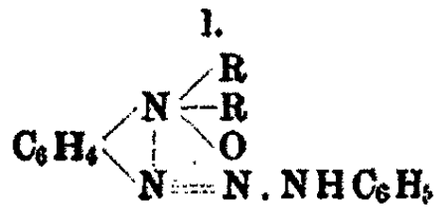
Man kann demnach den Process folgendermassen deuten:

$$2C_{14}H_{16}N_4O + H_2O = C_8H_{10}N_2O + C_8H_{12}N_2 + 2C_6H_5OH + N_4.$$

Diazobenzolnitrosodimethylanilin.

Macht man sich nun ein Bild von der Constitution der fraglichen eigenthümlichen Substanzen, so kommen hauptsächlich 2 Formeln in Betracht:

I.



II.

Die zweite Formel kann nicht die richtige sein, da die Nitrosobasen mit Phenylmethylhydrazin $C_6H_5N(CH_3)NH_2$ ebenfalls solche Substanzen geben. Formel I drückt dagegen alle bisher bekannten Bildungs- und Umsetzungsprocesse genügend aus.

Nitrosoanilin und Phenylmethylhydrazin. Salzsaures Nitrosoanilin wird in wässeriger Lösung unter guter Kühlung mit so viel essigsaurem Phenylmethylhydrazin versetzt, bis die braune Flüssigkeit hellgelb wird. Es scheidet sich dann alsbald ein canariengelber voluminöser Niederschlag ab, den man mit Wasser gut auswäscht und aus Alkohol krystallisirt. Man erhält feine gelbe Nadeln, die bei 151° schmelzen und bei erhöhter Temperatur verpuffen.

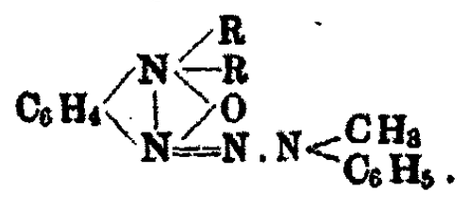
	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{14}N_4O$
C	64.1	63.9 pCt.
H	6.0	5.78 »
N	23.3	23.1 »

Die Substanz zeigt gegen Mineralsäuren ein analoges Verhalten wie die früher beschriebenen Verbindungen. Gegen verdünnte Essigsäure ist sie wie alle andern Diazobenzolnitrosobasen sehr beständig, während kochender Eisessig den Mineralsäuren analog wirkt. Sie unterscheidet sich vom Diazobenzolnitrosoanilin und Diazobenzolnitrosodimethylanilin durch ihre Beständigkeit gegen Chloroform. Während diese Verbindungen Chloroform in der Wärme äusserst lebhaft angreifen, wie schon früher mitgetheilt wurde, sind die aus Phenylmethylhydrazin und Nitrosobasen entstehenden Verbindungen von keiner Einwirkung auf siedendes Chloroform.

Nitrosodimethylanilin und Phenylmethylhydrazin geben, in derselben Weise behandelt, eine prächtige gelbe Verbindung, welche aus Alkohol in derben, glänzenden Prismen anschiesst und bei 141° schmilzt. Bei raschem Erhitzen auf höhere Temperatur zersetzt sich auch diese Substanz stürmisch.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{18}N_4O$
C	66.67	66.6 pCt.
H	6.6	6.03 »
N	21.0	20.7 »

Im Sinne der oben unter I angegebenen Formel ist die Constitution dieser Körper die folgende:



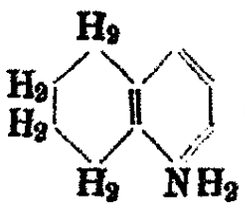
---

133. Eug. Bamberger und F. Bordt: Weitere Beiträge zur Kenntniss des α-Tetrahydronaphtylamins [1]).

(Mittheilung aus dem Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.)

[VI. Mittheilung über Hydronaphtylamine.]

(Eingegangen am 11. März.)

Als Resultat früher mitgetheilter Untersuchungen [2]) ergab sich, dass α-Naphtylamin keine wesentliche Aenderung seiner Eigenschaften erfährt, wenn durch Eintritt von Wasserstoff zwei Paare derjenigen doppelten Bindungen gelöst werden, welche die Kohlenstoffatome des nichtsubstituirten Benzolkerns verbinden, mit andern Worten, dass α-Tetrahydronaphtylamin  seinem Verhalten nach noch der aromatischen Reihe angehört. Im Nachfolgenden wird gezeigt, dass diese Erhaltung des Typus sich auch auf die Derivate der hydrirten Base, soweit wir dieselben gelernt haben, erstreckt, dass jedes einzelne genau seiner um vier Wasserstoffatome ärmeren Muttersubstanz entspricht und die Unterschiede der hydrirten und der nichthydrirten Körper der α-Reihe vorzugsweise in physikalischen Eigenschaften zur Erscheinung kommen.

α-Tetrahydronaphtylamin vereinigt sich mit Diazokörpern zu Farbstoffen, deren Nüance sich von derjenigen der analogen, mit α-Naphtylamin bereiteten Azokörper in bestimmter, unten näher zu

---

[1]) Der grösste Theil der hier beschriebenen Versuche ist (nebst anderen) in ausführlicher Weise in der Inaugural-Dissertation von Fritz Bordt (München 1888) niedergelegt.

[2]) Bamberger und Althausse, diese Berichte XXI, 1786, 1892.

erörternder Weise unterscheidet; als Repräsentanten hydrirter Farbstoffe wurden folgende dargestellt:

Phenylazo-α-tetrahydronaphtylamin, $C_6H_5—N_2—C_{10}H_{10}(NH_2)$.

Eine wässrige Lösung von Diazobenzolchlorid — aus 1 g Anilin dargestellt — wurde zu einer Lösung von 2 g salzsaurem α-Tetrahydronaphtylamin hinzugesetzt; die dunkelbordeauxrothe Flüssigkeit scheidet auf Zusatz von Natriumacetat rothviolette Flocken ab, welche sich nach mehrstündigem Stehen dunkelblau färben. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol nehmen sie die Form prachtvoll glasglänzender, stahlblauer Nadeln an, welche dem salzsauren Amidoazobenzol zum Verwechseln ähnlich sind. Wasser, Benzol und Chloroform lösen wenig, Eisessig und Alkohol reichlich mit dunkelbordeauxrother Farbe. Eine Schmelzpunktbestimmung ist der dunkeln Farbe wegen nicht wohl ausführbar.

Derselbe Farbstoff entsteht, wenn man statt der wässrigen Lösung des Chlorhydrats die freie Hydrobase in Eisessig verwendet. Die Analyse der äusserst schwer verbrennlichen Substanz ergab:

0.213 g (exs. tr.) lieferten 32.5 ccm Stickstoff; b = 723 mm, t = 18°.

Ber. für $C_6H_5—N_2—C_{10}H_{10}.NH_2$		Gefunden
N	16.73	16.71 pCt.

Sulfophenylazo-α-tetrahydronaphtylamin, $C_6H_4<^{SO_3H}_{N_2—C_{10}H_{10}.(NH_2)}$.

Suspendirt man 1 g fein zerriebene Diazobenzolsulfosäure in Wasser und fügt die Lösung von 1 g salzsaurem α-Tetrahydronaphtylamin hinzu, so gesteht die Flüssigkeit nach kurzer Zeit zu einem dicken Brei rothbrauner, grün metallisch glänzender Flocken, welche durch Krystallisation aus kochendem Wasser unschwer zu reinigen sind. Dieselben repräsentiren die in der Ueberschrift bezeichnete Farbsäure; kaltes Wasser nimmt sehr wenig, siedendes reichlich davon auf; noch besser löst Alkohol. Die Lösungen sind von dunkelorangerother Farbe.

Prächtig krystallisirt das Natriumsalz; es fällt auf Zusatz von Natronlauge zur concentrirten Lösung der freien Säure in flimmernden, gelben Blättchen aus, welche bei langsamem Erkalten der wässrigen Lösung in diamantglänzenden, hell orangerothen, unregelmässig begrenzten Tafeln — dem Helianthin nicht unähnlich — anschiessen; kaltes Wasser nimmt sehr viel weniger auf als heisses; durch Chlornatrium oder durch Natronlauge werden sie als glänzender, hellgelber Krystallbrei aus der wässrigen Lösung abgeschieden; Mineralsäuren fällen die freie Säure in rothbraunen Flocken. Eine Stickstoffbestimmung, mit dem Natriumsalz ausgeführt, ergab:

0.1915 g gaben 0.59.11 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_6H_4<^{SO_3Na}_{N_2-C_{10}H_{10}-NH_2}$		Gefunden
Na	6.51	6.1 pCt.

α-Tetrahydronaphtylamin ist als aromatische Base auch diazotirbar; das Diazochlorid $C_{10}H_{11}-N_2.Cl$ wird erhalten, wenn man eine alkoholische Lösung des salzsauren Salzes unter Kühlung mit der berechneten Menge frisch destillirten Amylnitrits versetzt und Aether bis zur eben beginnenden Trübung hinzufügt; nach kurzem Stehen scheidet es sich in Form glänzender Nadeln aus. Dieselben verpuffen beim Erhitzen, zersetzen sich beim Kochen der wässrigen Lösung unter Harzbildung in Stickstoff und *α*-Tetrahydronaphtol [1]), reagiren mit Kupferoxydulsalzen in der von Sandmeyer beschriebenen Weise, kurz, zeigen das typische Verhalten aromatischer Diazoverbindungen. Sie sind daher auch ein geeignetes Material zur Bereitung hydrirter Azofarbstoffe, von welchen wir aus später zu erörternden Gründen einige in reinem Zustande abgeschieden und analysirt haben.

α-Tetrahydronaphtylazo-α-naphtylamin, $C_{10}H_{11}-N_2-C_{10}H_6.(NH_2)$.

2 g salzsaures Salz wurden in stark saurer Lösung diazotirt und langsam zu einer eisessigsauren Lösung von 1.6 g *α*-Naphtylamin hinzugefügt. Auf Zusatz von Natriumacetat entstand eine tiefviolette Färbung unter gleichzeitiger Abscheidung eines harzigen Niederschlages, welcher sich nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser bei der Krystallisation aus Alkohol — derselbe ist in der Hitze ein sehr gutes Lösungsmittel — als Gemenge eines rothen und eines grünen Farbstoffs erwies; durch mehrfaches Umkrystallisiren lassen sich beide trennen; der letztere ist schwerer in Alkohol löslich und krystallisirt aus seiner violett gefärbten Eisessiglösung in grünen, metallisch glänzenden Würfelchen; der erstere scheidet sich aus der bordeauxfarbigen, alkoholischen Lösung in feinen, ziegelrothen, zu Büscheln gruppirten, seideglänzenden Nadeln ab, welche nach Hrn. Bordt's Beobachtung den bei 135° liegenden Schmelzpunkt scharf erkennen lassen; sie erwiesen sich als der in der Ueberschrift bezeichnete Körper.

0.1385 g gaben 18 ccm Stickstoff bei 723 mm und 18°.

Ber. für $C_{10}H_{11}-N_2-C_{10}H_6.NH_2$		Gefunden
N	13.95	14.3 pCt.

α-Tetrahydronaphtylazoresorcin, $C_{10}H_{11}-N_2-C_6H_3(OH)_2$

scheidet sich beim Vermischen einer aus 2 g salzsaurem Salz bereiteten Diazo-*α*-tetrahydronaphtylaminlösung mit einer schwach alkalischen Lösung von 1.2 g Resorcin in rothbraunen Flocken aus, welche durch

[1]) Bamberger und Althausse, diese Berichte XXI, 1892.

Druck grünen Oberflächenschimmer und Metallglanz annehmen. Sie sind in Wasser ziemlich schwer, leicht in Alkohol löslich und krystallisiren aus letzterem in feinen, ziegelrothen Blättchen, die sich unter vorhergehendem Zusammensintern bei etwa 219° zersetzen. Concentrirte Schwefelsäure löst sie — ähnlich wie Alkohol und Alkalien — mit dunkelbordeauxrother Farbe. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0.167 g lieferten 16.5 ccm Stickstoff bei 719 mm und 21°.

	Ber. für $C_{10}H_{11}—N_2—C_6H_3(OH)_2$	Gefunden
N	10.45	10.6 pCt.

Vermöge seiner Diazotirungsfähigkeit ist α-Tetrahydronaphtylamin allen denjenigen Umwandlungen zugänglich, welchen man aromatische Basen in Form ihrer Diazoderivate unterwerfen kann. Wir haben die Amidogruppe desselben unter Benutzung bekannter Methoden durch Hydroxyl, Cyan, Thiocarboxamid, Carboxamid, Carboxyl, den Hydrazinrest und endlich durch Wasserstoff ersetzen können. Bei letzterem Process geht α-Tetrahydronaphtylamin in Tetrahydronaphtalin über; damit ist die hydrirte Base und die ganze Reihe ihrer Derivate auf den zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff zurückgeführt.

Durch Einwirkung von Kupfercyanür entsteht:

α-Tetrahydronaphtonitril.

12.5 g Kupfervitriol werden in 25 g Wasser gelöst und mit einer warmen Lösung von 14 g Cyankalium (96 pCt.) versetzt. Man erhitzt zum Kochen und giebt nach Beendigung der Gasentwicklung tropfenweis und unter sorgfältigem Umschütteln die Lösung der diazotirten Hydrobase hinzu, welche auch hier unter den bekannten, von Sandmeyer beschriebenen Erscheinungen in Reaction tritt. Die Diazolösung wird erhalten durch Zusatz von 3.5 g Natriumnitrit, gelöst in 10 g Wasser, zu einer eiskalten Mischung von 9.2 g Tetrahydronaphtylaminchlorhydrat, 80 g Wasser und 6.5 g 38procentiger Salzsäure; die Flüssigkeit wird — nach halbstündigem Stehen bei 0° — vor dem Vermischen mit dem Kupfercyanür vorsichtig mit Sodalösung neutralisirt.

Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung entzieht man der schwarzbraunen, reichlich mit Harz durchsetzten Reactionsmasse das Nitril durch einen Dampfstrom; es sammelt sich in der mit verdünnter Natronlauge beschickten Vorlage als gelbes Oel an, welches in Aether aufgenommen und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium fractionirt wird. Unter einem Druck von 721 mm geht es vollständig innerhalb zweier Grade — zwischen 277—279° — als zähe, wasserhelle, schwach nitrilartig riechende Flüssigkeit über. Analysenergebniss:

0.3012 g gaben 0.9266 g Kohlensäure und 0.1911 g Wasser.

	Ber. für $C_{10}H_{11}—CN$	Gefunden
C	84.07	83.90 pCt.
H	7.07	7.04 »

Neben dem Tetrahydro-*α*-naphtonitril entsteht bei der beschriebenen Reaction — in Folge der Einwirkung des Wassers auf den Diazokörper — gleichzeitig *α*-Tetrahydronaphtol; es wird mit dem Nitril durch den Dampfstrom fortgeführt, kann der wässrig-alkalischen Lösung, von welcher das erstere abgehoben ist, durch Ansäuern und und Ausäthern entzogen werden; nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt es als farbloses Oel, das in kurzer Zeit zu jenen schönen Krystallaggregaten erstarrt, welche unlängst von Bamberger und Althausse[1]) beschrieben worden sind; es zeigt alle von letzteren angegebenen Eigenschaften.

Die Reactionsproducte betrugen nicht mehr als 33 pCt. des angewendeten Tetrahydronaphtylaminchlorhydrats; davon entfallen zwei Dritttheile auf das Nitril und ein Dritttheil auf *α*-Hydronaphtol.

Den bekannten Umwandlungen, welchen man aromatische Nitrile unterwerfen kann, ist auch das vierfach hydrirte *α*-Naphtonitril zugänglich. So nimmt es die Elemente des Schwefelwasserstoffs auf und bildet

α-Tetrahydronaphtoëthiamid, $C_{10}H_{11}—CS.NH_2$,

wenn man seine alkoholisch-ammoniakalische Lösung mit Schwefelwasserstoff sättigt und einige Tage bei 30 — 40° in verschlossener Flasche digerirt. Beim Eingiessen in Wasser scheidet sich das Reactionsproduct als dunkel-gelbes Oel ab, welchem beigemengte Schwefelkryställchen durch Extraction mit einer Lösung von Natriumsulfit entzogen werden. Da es wie alle Thiamide[2]) schon bei gelindem Erwärmen in seine Generatoren zerfällt, wird es nach dem Trocknen mit Chlorcalcium direct analysirt.

0.1715 g gaben 11.6 ccm Stickstoff bei b = 708 mm und t = 16°.

	Ber. für $C_{10}H_{11}—CSNH_2$	Gefunden
N	7.33	7.33 pCt.

α-Tetrahydronaphtoëamid und *α-Tetrahydronaphtoësäure*,
$C_{10}H_{11}—CONH_2$ und $C_{10}H_{11}—COOH$.

Unter denselben Bedingungen[3]), unter welchen *α*-Naphtonitril zu einem Gemenge des entsprechenden Säureamids und der Carbonsäure verseift wird, verändert sich auch die Cyangruppe des hydrirten Nitrils in der nämlichen Weise. Man erhitzt mit alkoholischem Kali

[1]) Diese Berichte XXI, 1892.
[2]) s. Bamberger und Boekmann, diese Berichte XX, 1116.
[3]) Bamberger und Philip, diese Berichte XX, 242.

5 — 6 Stunden auf 160 — 170°, verjagt den Alkohol durch längeres Erwärmen mit Wasser und behandelt die Reactionsproducte mit Sodalösung; das Amid bleibt ungelöst, die Säure wird aufgenommen; ersteres wird durch Krystallisation aus kochendem Wasser, letztere durch Wiederauflösen in Alkalien, Ausfällen mit Säuren und Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol gereinigt.

α-Tetrahydronaphtoëamid $C_{10}H_{11}—CONH_2$ krystallisirt in atlasglänzenden, flachen Nadeln, welche bei 182° schmelzen; von kaltem Wasser wird es wenig, sehr viel leichter von siedendem aufgenommen. Organische Solventien lösen leicht. Die Analyse ergab:

0.1554 g gaben 11.5 ccm Stickstoff bei b = 722 mm und t = 17°.

Ber. für $C_{10}H_{11}—CONH_2$		Gefunden
N	8.00	8.15 pCt.

α-Tetrahydronaphtoësäure $C_{10}H_{11}—COOH$ krystallisirt in dendritisch verzweigten, glasglänzenden, feinen Prismen vom Schmelzpunkt 128° und ist sehr leicht in Alkohol, schwierig in kaltem, erheblich mehr in heissem Wasser löslich. Reducirende Eigenschaften wurden nicht beobachtet. Die Analyse ergab:

0.1479 g lieferten 0.405 g Kohlensäure und 0.0909 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_{11}—COOH$		Gefunden
C	75.00	74.70 pCt.
H	6.82	6.83 «

Das Silbersalz scheidet sich auf Zusatz von Silbersalpeter zu der nicht zu verdünnten Lösung des Ammonsalzes in weissen, sich schnell zusammenballenden Flocken ab, welche in kaltem Wasser schwierig, in heissem leichter löslich sind und aus letzterem in feinen farblosen Nädelchen krystallisiren; beim Trocknen auf dem Wasserbad nehmen sie leicht eine rothviolette Farbe an.

0.0929 g gaben 0.0358 g Silber.

Ber. für $C_{10}H_{11}—COOAg$		Gefunden
Ag	38.16	38.53 pCt.

Das Kupfersalz bildet einen hellblaugrünen, auch in heissem Wasser sehr schwer löslichen Niederschlag. Das Bleisalz ist in warmem Wasser leicht löslich und krystallisirt in glänzenden, zu Sternchen angeordneten Nadeln. Baryum- und Calciumsalz werden von Wasser unschwer aufgenommen; ersteres stellt lange, seideglänzende, büschelförmig gruppirte Nadeln dar.

Zink- und Quecksilberlösung fällen die Ammonsalzlösung nicht.

α-Tetrahydronaphtylhydrazin, $C_{10}H_{11}—NH.NH_2$,

bildet sich bei Reduction der diazotirten Base mit Zinnchlorür. Man behandelt 18 g salzsaures Salz mit der berechneten Menge Natriumnitrit und lässt diese Lösung zu 45 g Zinnsalz, welche in starker Salz-

säure aufgenommen sind, langsam unter Eiskühlung hinzutropfen; bei geeigneten Concentrationsverhältnissen scheidet sich das Chlorhydrat des Hydrazins sofort in silberweissen, atlasglänzenden Blättchen ab. Zur Gewinnung der freien Base versetzt man mit Natronlauge und äthert mehrere Male aus; nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt ein braungelbes Oel, welches in der Kälte bald krystallinisch erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Ligroïn verwandelt es sich in glasglänzende, weisse Prismen, welche in sehr charakteristischer Weise zu beiden Seiten einer längeren Nadel — den Blattadern vergleichbar — nebeneinander aufgewachsen sind. Die Analyse führte zur Formel $C_{10}H_{14}N$:

0.0797 g gaben 11.6 ccm Stickstoff bei 720 mm und 5—6°.

Ber. für $C_{10}H_{11}-NH.NH_2$		Gefunden
N	17.28	16.8 pCt.

Die Zahlen stehen, wenn man die geringe Substanzmenge berücksichtigt, die zur Verfügung stand, den theoretischen nahe genug, um keinen Zweifel über die Zusammensetzung zu lassen.

Die Base ist in Wasser schwer, in Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich; ebenso in heissem Ligroïn, erheblich weniger in kaltem. Fehling's Lösung wird schon bei 30—40° reducirt. Eisenchlorid und Bichromat — letzteres schon in der Kälte — bewirken in saurer Lösung Stickstoffentwicklung.

Das salzsaure Salz krystallisirt in silberweissen, atlasglänzenden Blättchen, welche in Wasser leicht, in Salzsäure schwieriger löslich sind.

Tetrahydronaphtalin, $C_{10}H_{12}$.

Wir haben diesen der ganzen Reihe zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff anfangs durch Behandlung der Diazoverbindung mit Alkohol zu gewinnen versucht; allein die Reaction verlief zu wenig glatt, um bei den geringen Substanzmengen, auf welche wir uns beschränkt sahen, den gewünschten Körper in reinem Zustand isoliren zu können; wir erhielten ein unentwirrbares Gemenge verschiedenartiger Reactionsproducte, welches bei Arbeiten in grösserem Massstabe wohl zerlegbar sein dürfte.

Ohne Schwierigkeit führt aber auch hier die Einwirkung von Kupfervitriol zum Ziel. Man suspendirt 5 g α-Tetrahydronaphtylhydrazin in kochendem Wasser und lässt eine heisse, gesättigte Lösung des genannten Salzes so lange hinzutropfen, bis die Flüssigkeit dauernd blau gefärbt ist; man verbraucht dazu etwa 10 g. Jeder Tropfen erzeugt unter stürmischer Stickstoffentwicklung eine ölige Ausscheidung und am Boden sammelt sich rothbraunes Kupferoxydul an. Man säuert an und entzieht der Reactionsmasse das Tetrahydronaphtalin durch einen Dampfstrom. Zur Reinigung behandelt man es in

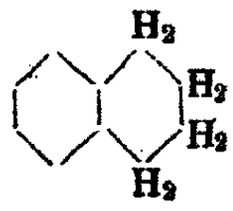
ätherischer Lösung mit Natrium; bei darauffolgendem Fractioniren geht es vollständig zwischen 205—207° über. Analysenresultat:

0.2054 g gaben 0.6828 g Kohlenstoff und 0.1613 g Wasser.

	Ber. für $C_{10}H_{12}$	Gefunden
C	90.90	90.66 pCt.
H	9.09	8.72 »

Tetrahydronaphtalin ist ein wasserhelles, leichtflüssiges Oel von intensivem Naphtalingeruch, welches unter einem Druck von 708 mm bei 206° siedet. An der Luft färbt es sich allmählich braun. Es absorbirt Brom in Chloroformlösung und entfärbt Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung momentan.

Ein vierfach hydrirtes Naphtalin ist bereits von v. Baeyer[1]) und von Gräbe[2]) dargestellt worden; ersterer giebt den Siedepunkt zu 201° an ohne nähere Charakteristik der Substanz; letzterer beobachtete den gleichen Siedepunkt wie wir. Ob Gräbe's und unser Kohlenwasserstoff identisch sind, war bei den spärlichen Mengen, die uns nach der Analyse noch verblieben, nicht mit Sicherheit zu entscheiden; wir sind indess geneigt, an eine Verschiedenheit beider zu glauben; denn als wir 0.23 g des Oeles bei 40 — 50° mit englischer Schwefelsäure behandelten, erhielten wir eine Sulfosäure, deren in Wasser leicht lösliches Baryumsalz sich in kleinen, in charakteristischer Weise zu halbkugelförmigen Gebilden verwachsenen Krystallwarzen ausschied; an der Luft verwittern dieselben unter Verlust ihres Krystallwassers. Gräbe erhielt dagegen unter gleichen Bedingungen aus seinem Kohlenwasserstoff eine Sulfosäure, deren Baryumsalz als tafelförmige Krystalle beschrieben werden. Ferner charakterisirt Gräbe — in Uebereinstimmung mit v. Baeyer — seinen Kohlenwasserstoff als »penetrant riechende« Flüssigkeit, während der unsrige ähnlich dem Dihydronaphtalin ausgesprochenen Naphtalingeruch besitzt. Wir wollen auch nicht unterlassen anzuführen, dass uns ein Tropfen — in verdünnter Schwefelsäure suspendirt — mit Kaliumpermanganat eine Säure lieferte, die nach dem Verdunsten des Aethers in dendritisch verzweigten Nädelchen hinterblieb, und mit Phtalsäure nicht identisch schien, welch' letztere von Gräbe als Oxydationsproduct erhalten wurde.

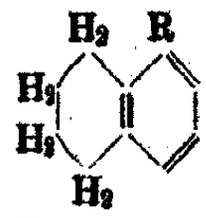
Die Entscheidung dieser Identitätsfrage muss späterer Prüfung vorbehalten bleiben; jedenfalls ist durch die Bildungsweise festgestellt, dass die Constitution unseres Tetrahydronaphtalins durch das Schema  auszudrücken ist; der Ort der additionellen

[1]) Ann. Chem. Pharm. 155, 276.

[2]) Diese Berichte V, 678; XVI, 3028.

Wasserstoffatome in dem Tetrahydrür von Baeyer und Gräbe ist dagegen noch zu ermitteln.

Was die Constitution der im Vorhergehenden erwähnten Substanzen betrifft, so ergiebt sich dieselbe eindeutig aus ihren genetischen Beziehungen zum α-Tetrahydronaphtylamin; wie dieses enthalten auch sie die vier fraglichen Wasserstoffatome im nicht substituirten Benzolkern, so dass ihre Formel in dem allgemeinen Schema



enthalten ist. Dieselbe ist früher durch den Abbau des α-Tetrahydronaphtylamins zu Adipinsäure bewiesen worden[1]). Wir haben uns bemüht, den Oxydationsprocess in diejenigen Zwischenphasen aufzulösen, deren Existenz von Bamberger und Althausse vermuthungsweis ausgesprochen ist; allein bei noch so grosser Verdünnung des Kaliumpermanganats, bei noch so sorgfältiger Kühlung liess sich die als intermediäres Product vorausgesetzte Tartrophtalsäure[1]) nicht isoliren; wie in früheren Versuchen wurden lediglich Adipinsäure und Oxalsäure erhalten; auch als man in saurer Lösung arbeitete, waren die Ergebnisse im Wesentlichen dieselben.

Schon oben wurde darauf hingewiesen, dass der Unterschied des vierfach hydrirten α-Naphtylamins und seiner Abkömmlinge von den analogen, um vier Wasserstoffatome ärmeren Substanzen — abgesehen von dem Verlauf der Oxydation, welche die beiden Basen erleiden — vorzugsweise in ihren physikalischen Eigenschaften hervortritt.

Bei systematisch durchgeführtem Vergleich derselben treten — wenn man gleichzeitig die Gruppe der im substituirten Kern hydrirten Basen berücksichtigt — unverkennbar gesetzmässige Beziehungen hervor, welche eine bestimmte Abhängigkeit der physikalischen Constanten von dem Ort der additionell zugeführten Wasserstoffatome erkennen lassen; der Eine uns beabsichtigt, später — nach Abschluss der Untersuchungen über hydrirte Körper — auf diese Frage zurückzukommen. Hier sei nur auf folgenden Punkt hingewiesen: die hydrirten Azofarbstoffe und zwar alle, an deren Aufbau sich das Molekül des Tetrahydro-α-naphtylamins betheiligt — sei es als solches oder auch als Diazoderivat — zeigten bei einem Vergleich mit den »normalen«, vier Wasserstoffatome weniger enthaltenden Farbkörpern bestimmte, bei sämmtlichen in gleichem Sinne hervortretende Unterschiede des Absorptionsvermögens, gleichviel ob man Lösungen oder gefärbte Seidenproben betrachtete. Wir haben deshalb für jeden hydrirten Azofarbstoff sein wasserstoffärmeres, vom α-Naphtylamin

[1]) Bamberger und Althausse, diese Berichte XXI, 1894—1902.

derivirendes Analogon dargestellt und die beiden Reihen einer quantitativen Spectraluntersuchung unterwerfen lassen, welche Hr. Dr. Althausse unter Leitung von meinem Collegen Dr. G. Krüss in liebenswürdigster Weise ausgeführt hat.

Die Untersuchung ergab in der That, dass in den fünf zur Beobachtung gekommenen Fällen die Einführung von Wasserstoff in einen Farbstoff Verschiebung seiner Absorptionsstreifen nach Blau zur Folge hat. Hr. Dr. Althausse berichtet:

»Die untersuchten Farbstoffe zeigen in ihren Spectren eine sehr bedeutende Uebereinstimmung. Bei starker Concentration der Lösungen besitzen alle eine starke Lichtintensität im Gelb und Roth, während im Blau und Violett starke Absorption eintritt. Beim allmählichen Verdünnen der Lösung tritt von Blau her eine Aufhellung ein. Das Dunkelheitsmaximum liegt an der Grenze von Grün und Blau, kann jedoch nicht gemessen werden. Während bei den Farbstoffen der normalen Reihe diese Absorption an der Grenze von Gelb und Grün beginnt, so zwar, dass alle grünen Strahlen ausgelöscht erscheinen, tritt sie bei den correspondirenden Gliedern der hydrirten Reihe meist erst im Grün oder Blau auf: hieraus erhellt zweifellos, dass Wasserstoff, in einen organischen Farbstoff eingeführt, seine Streifen nach Blau verschiebt. Die Untersuchung wurde in der Art und Weise ausgeführt, dass stets moleculare Gewichtsmengen in ganz bestimmten Concentrationen in Anwendung kamen. Die nachfolgende Tabelle der untersuchten Farbstoffe enthält die Wellenlängen, bei denen die Absorption eintritt.

Combination aus:	Combination aus:
Diazobenzolchlorid + α-Naphtylamin	Diazobenzolchlorid + Tetrahydro-α-naphtylamin
1) $\lambda = 557.6$	1a) $\lambda = 538.47$
Diazobenzolchlorid + α-Naphtol	Diazobenzolchlorid + Tetrahydro-α-naphtol[1])
2) $\lambda = 534.65$	2a) $\lambda = 492.93$
Diazobenzolsulfosaures Natrium + α-Naphtol	Diazobenzolsulfosaures Natrium + Tetrahydro-α-naphtol[1])
3) $\lambda = 562.19$	3a) $\lambda = 505.58$
Diazobenzolsulfosaures Natrium + α-Naphtylamin	Diazobenzolsulfosaures Natrium + Tetrahydro-α-naphtylamin
4) $\lambda = 569.84$	4a) $\lambda = 532.35$
Diazobenzolsulfosaures + α-Naphtylamin	Diazobenzolsulfosaures + Tetrahydro-α-naphtylamin
5) $\lambda = 531.35$	5a) $\lambda = 508.24$

[1]) Ueber diese aus Tetrahydro-α-naphtol bereiteten Farbstoffe wird im Zusammenhang mit Anderem später berichtet werden.

134. Eug. Bamberger: »Ueber den Fichtelit«.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 15. März.)

Veranlassung zur folgenden Notiz ist die soeben erschienene Mittheilung von C. Hell[1]) über den gleichen Gegenstand. Meine Versuche sind bereits vor 2 bis 3 Jahren abgeschlossen worden. Sie haben ebensowenig wie diejenigen des Herrn Hell Klarheit über die chemische Natur des merkwürdigen Kohlenwasserstoffs zu verbreiten vermocht. Ursprünglich nicht zur Veröffentlichung bestimmt[2]), werden sie dennoch mitgetheilt, weil sie vielleicht späteren Bearbeitern des gleichen jetzt seiner unverdienten Vergessenheit entrissenen Gegenstandes von Interesse sein könnten.

Das Material[3]) zu meinen Versuchen entstammt einem — meines Wissens bisher nicht bekannt gewordenen — Fundort[4]), dem Hochmoor Kolbermoor bei Rosenheim in Oberbaiern; mein College O. Löw hatte die Güte, mich auf das dortige Vorkommen des Fichtelits aufmerksam zu machen. Die Provenienz ist ähnlich der zu Redwitz im Fichtelgebirge: man trifft es auf den zwischen dem Torf eingebetteten Wurzelstöcken fossiler Fichten als efflorescenzartigen, weissen Ueberzug, häufig auch in Form wohlausgebildeter, glänzender Krystallindividuen, welche direct zu goniometrischer Untersuchung Verwendung finden können.

Zur Isolirung des Kohlenwasserstoffs ist es unnöthig, die umständliche Methode Clark's — Extraction mit Aether, Lösen des Rückstands in starkem Alkohol, Zusatz von Bleiacetat, Behandlung des Filtrats mit Schwefelwasserstoff und Abkühlen der Flüssigkeit auf 0° — in Anwendung zu bringen; es genügt, das zerkleinerte Holz einfach mit kochendem Ligroïn auszuziehen, um bei genügender Concentration Fichtelitkrystalle von seltener Schönheit und allen Kriterien der Reinheit zu erhalten. Einzelne der aus Ligroïn ausgeschiedenen Individuen wogen mehrere Gramme. Herr Dr. Grünling hat die

---

[1]) Diese Berichte XXII, 498.

[2]) Die betreffenden Notizen sind daher auch leider nicht aufbewahrt und ich muss mich meist auf mein Gedächtniss verlassen.

[3]) Eine Probe des Minerals verdanke auch ich der Güte des Herrn Apotheker Alb. Schmidt in Wunsiedel. Zu besonderem Dank bin ich Hrn. Verwalter Julius Schill verpflichtet, welcher für mich in dem seiner Leitung unterstellten Torfwerk Kolbermoor eine Partie fichtelithaltigen Holzes sammeln liess.

[4]) Ueber ein anderes, neuerdings beobachtetes Vorkommen siehe Mineralog.-Petrograph. Mittheil. von G. Tschermak VII. Bd. I. Heft p. 88.

Krystalle im mineralogischen Institut der hiesigen Universität einer genauen Untersuchung unterzogen, worüber er an anderem Ort Bericht erstatten wird. Aus Alkohol werden glasglänzende Prismen erhalten, an Pracht und Grösse die aus Ligroïn nicht entfernt erreichend. Die besten Lösungsmittel für Fichtelit sind Chloroform und Ligroïn.

Auch meine Versuche ergaben wie diejenigen Hell's, dass die von Clark abgeleitete Formel $C_{40}H_{70}$ jedenfalls unrichtig ist. Die im Dampfe siedenden Schwefels bestimmte Dichte betrug 7.6; der Kohlenstoffgehalt 87, der Wasserstoffgehalt 12.9 pCt. Eine Formel mit Sicherheit aus diesen Zahlen abzuleiten, wird erst möglich sein, wenn man über genaue analytische Daten von Derivaten des Fichtelits verfügt.

Meine Versuche, solche zu erhalten, waren ebenso erfolglos, wie diejenigen Hell's. Die Beständigkeit dieses so wasserstoffreichen Körpers ist geradezu erstaunlich. Ich habe denselben ohne Zersetzung zu beobachten, über rothglühendes Bleioxyd destillirt: Das Oel erstarrte in der Vorlage zu einer Krystallmasse unveränderten Fichtelits vom Schmelzpunkt 46°.

Vielleicht ist in dem Verhalten gegen Jod bei höherer Temperatur ein Weg angedeutet, auf welchem man der räthselhaften Natur des Minerals näher kommen wird. Die Erwägung, derselbe könne in nahen Beziehungen zu den Terpenen stehen (eine Ansicht, welcher sich auch Hell zuneigt), veranlasste mich, ihn mit Jod zu erhitzen. Ich verwendete auf ein Molekül Fichtelit (dasselbe zu $C_{16}H_{28}$ angenommen) etwas mehr als 1 Molekül des Halogens; nach kurzem Erwärmen am Luftkühler entwichen Ströme von Jodwasserstoff. Die nach Beendigung der Reaction zurückbleibende syrupöse, gelbbraune Masse wurde unter einem Druck von 270 mm fractionirt; die Hauptmenge ging bei 290 bis 295° als zähflüssiges, nahezu farbloses Liquidum von prächtig blauvioletter Fluorescenz über. Das Reactionsproduct scheint ein »Dehydrofichtelit« zu sein, von dem Ausgangsproduct durch den Mindergehalt von zwei Atomen Wasserstoff unterschieden. Bei der Analyse lieferte es 87.8 pCt. Kohlenstoff und 12.3 pCt. Wasserstoff [1]).

Diese Beobachtungen, welche — ebenso wie das Vorkommen des Fichtelits [2]) auf Beziehungen zu den Terpenen hindeuten — bedürfen

---

[1]) Ich gedenke — sobald meine Zeit es erlaubt — mit dem mir noch übrig gebliebenen Fichtelitmaterial das Product der Jodreaction noch einmal zu untersuchen; vielleicht gestattet dasselbe, weitere Schlüsse zu ziehen.

[2]) Dass auch das Reten ein Umwandlungsproduct früheren Baumharzes ist, ist in einem unter der Presse befindlichen Artikel des neuen Handwörterbuch's für Chemie ausgeführt.

nicht nur der Ergänzung, sondern auch der Bestätigung, denn sie sind mit sehr geringen Materialmengen ausgeführt worden. Anderweitige Versuche weichen in ihren Resultaten von denen Hell's nicht ab, weshalb von näherer Mittheilung abgesehen werden darf.

München, den 13. März 1889.

---

135. Otto Fischer: Ueber Harmin und Harmalin. II.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 13. März.)

Vor vier Jahren haben O. Fischer und E. Täuber[1]) eine neue Untersuchung über die Alkaloïde von Peganum harmala mitgetheilt.

Durch Oxydation des Harmins wurde eine zweibasische Säure ($C_{10}H_8N_2O_4$) gewonnen, welche unter Abspaltung von Kohlensäure eine Base $C_8H_8N_2$ lieferte. Zur Ergänzung der früheren Mittheilung sei noch das Folgende bemerkt.

Reduction des Harmins. Harmin nimmt mit Natrium und Alkohol behandelt vier Wasserstoffatome auf und geht in Tetrahydroharmin über.

Zu diesem Zweck wurde Harmin mit absolutem Alkohol übergossen und nun ungefähr die zwölffache Menge Natrium in kleinen Stückchen eingetragen. Die Flüssigkeit erwärmt sich und das in kaltem Alkohol schwerlösliche Harmin geht allmählich in Lösung.

Man versetzt nun mit Wasser und destillirt den grössten Theil des Alkohols ab. Das so gewonnene unreine Hydroproduct wurde aus verdünntem Alkohol nach längerem Kochen mit Thierkohle rein erhalten. Es bildet verwachsene spiessige Nadeln, die bei 199° schmelzen. Die Lösungen zeigen eine schwache bläulich grüne Fluorescenz, die durch Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid oder Silbernitrat stärker grün wird und dann lebhaft an die Harmalin-Fluorescenz erinnert.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{16}N_2O$
C	72.6	72.2 pCt.
H	7.6	7.4 »

Das Tetrahydroharmin ist eine secundäre Base, die in verdünnter Schwefelsäure gelöst mit Natriumnitrit eine hellgelbe Nitrosoverbindung giebt, die beim Trocknen braun wird.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{15}N_3O_2$
N	17.3	17.1 pCt.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 400.

Tetrabromharmin. Löst man Harmin in verdünnter Schwefelsäure und versetzt unter gutem Kühlen mit überschüssigem Bromwasser, so erhält man einen flockig rothgelben Niederschlag, den man nach dem Abfiltriren gut mit Wasser auswäscht. Derselbe riecht stark nach Brom und verliert das mechanisch anhaftende Brom nach längerem Trocknen über gebranntem Kalk, wobei er eine hellgelbe Farbe annimmt. Der Analyse gemäss ist der Körper durch Addition von vier Bromatomen aus Harmin entstanden.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{12}N_2OBr_4$
Br	59.6	59.04 pCt.

Beim Uebergiessen mit schwefliger Säure oder beim Erwärmen mit kohlensaurem Alkali oder sogar auch durch Kochen mit Alkohol verliert die Substanz alles Brom und geht wieder in Harmin über.

Reduction des Harmalins. Harmalin nimmt bei der Reduction in heisser concentrirter alkoholischer Lösung mit der 6—7fachen Menge Natrium behandelt zwei Wasserstoffatome auf und geht dabei in das oben beschriebene Tetrahydroharmin über. Das Reductionsproduct schmilzt nämlich bei 199° und zeigt auch im übrigen Verhalten keinen Unterschied. Ebenso gab die Analyse die für $C_{13}H_{16}N_2O$ berechneten Werthe.

	Gefunden		Berechnet
C	72.2	72.6	72.2 pCt.
H	7.7	7.5	7.4 »
N	13.1	—	12.9 »

Auch bei der Behandlung des Harmalins mit Zinkstaub und Salzsäure wurde dasselbe Tetrahydroharmin gewonnen, wenn es auch nach diesem Verfahren nicht so leicht erhalten wird. Um die Identität von Dihydroharmalin und Tetrahydroharmin noch weiter zu bestätigen, wurde das Hydroharmalin in das oben beschriebene Nitrosoderivat übergeführt.

	Gefunden	Berechnet
N	17.3	17.1 pCt.

Harmalol. Wie schon in der früheren Abhandlung bemerkt, entsteht bei der Einwirkung von Salzsäure auf Harmalin ein schöner gelber Farbstoff, der Harmalol genannt wurde.

Je 3 g Harmalin wurden mit 10 ccm concentrirter Salzsäure im Rohr etwa 3 Stunden auf 150° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres entweicht Chlormethyl. Das Reactionsproduct stellt eine dunkelbraune Flüssigkeit dar, aus der sich nach einiger Zeit Krystalle abscheiden. Durch Verdampfen der überschüssigen Salzsäure auf dem Wasserbade wurden noch weitere Krystalle gewonnen. Dieselben bilden das salzsaure Salz des Harmalols und besitzen die Zusammensetzung: $C_{12}H_{12}N_2O \cdot HCl + 2H_2O$.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	13.7	13.2 pCt.
Cl	13.2	13.0 »

Wird das salzsaure Salz in heissem Wasser gelöst, so fällt auf Zusatz von heisser Sodalösung das freie Harmalol in schönen rothen Nadeln aus. Es löst sich in heissem Wasser, ist wenig löslich in Benzol, ziemlich leicht löslich in Chloroform und Aceton. An der Luft oxydirt es sich leicht, so dass die wässrigen Lösungen desselben nach einigen Tagen dunkelbraune harzartige Verbindungen abscheiden. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol mit drei Molekülen Krystallwasser, welche bei 100—105° im Wasserstoffstrom entweichen.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{12}N_2O + 3H_2O$
H_2O	21.1	21.2 pCt.

	Gefunden		Ber. für $C_{12}H_{12}N_2O$
C	71.2	71.8	72.00 pCt.
H	6.04	6.1	6.00 »

Das Platinsalz des Harmalols besitzt die Zusammensetzung: $(C_{12}H_{12}N_2O . HCl)_2 + PtCl_4$.

	Gefunden (bei 100° getrocknete Verbindung)	Berechnet
Pt	23.5	24.1 pCt.

Acetylharmalol. Harmalol wird mit der 5—6fachen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid während einiger Stunden am Rückflusskühler gekocht. Beim Eingiessen in heisses Wasser scheidet sich ein weisses Harz ab, von dem noch heiss abfiltrirt wurde. Nach längerem Stehen schied die Lösung die Acetylverbindung in gelben Krystallwarzen ab.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{16}N_2O_3$
C	63.9	64.6 pCt.
H	6.4	6.2 »

Harminsäure. Wie früher mitgetheilt giebt Harmin in schwefelsaurer Lösung mit Chromsäure behandelt Harminsäure $C_{10}H_8N_2O_4$. Das früher mitgetheilte Verfahren gab jedoch nur eine ungenügende Ausbeute; weit besser geht der Process nach folgendem Verfahren:

2 g Harmin wurden in 20 g Eisessig gelöst, zum Sieden erhitzt und nach und nach eine Lösung von 9 g Chromsäure in 40 g Wasser hinzugefügt. Man kocht etwa eine Stunde und erhält nach dem Erkalten ungefähr 1.2 g rohe Harminsäure, die in der früher beschriebenen Weise gereinigt wurde.

Harminsäure aus Harmalin. Neuerdings gelang es, auch das Harmalin in die Harminsäure überzuführen; die beste Ausbeute wurde bei Anwendung folgender Mengenverhältnisse gewonnen.

4 g Harmalin wurden in 20 g Eisessig heiss gelöst und nach und nach mit einer Lösung von 25 g Chromsäure in 80 g Wasser versetzt. Man erhält so ungefähr 1 g Harminsäure.

Dieser letztere Versuch ist leicht zu erklären, da ja Harmalin nach Fritsche durch vorsichtige Oxydation in Harmin übergeht. Wie früher bereits bemerkt wurde, beträgt die Ausbeute an Harmin dabei nicht mehr als etwa 60 pCt. des angewandten Harmalins. Man operirt am besten nach folgendem Verfahren:

In einem Kolben von 1.5—2 L Inhalt werden 10 g Harmalin in einer Mischung von 100 g Weingeist und 100 g rauchender Salzsäure gelöst. Man erhitzt bis zum beginnenden Sieden, entfernt die Flamme und setzt allmählich 5—6 g Salpetersäure (1.425 spec. Gewicht) zu.

Die Reaction giebt sich durch heftiges Aufschäumen kund. Nach 24stündigem Stehen wird das Harminhydrochlorat abgesogen, mit salzsäurehaltigem Alkohol gewaschen und aus der heissen wässrigen Lösung das Harmin mit Ammoniak gefällt. Zur Controle der Reinheit dienen der Schmelzpunkt und die Fluorescenz der verdünnten schwefelsauren Lösung.

Die bei der Harmindarstellung hinterbleibenden Mutterlaugen enthalten noch beträchtliche Mengen Harmin und können ohne vorherige Reinigung der abgeschiedenen Rohbase auf Harminsäure verarbeitet werden. Man verdünnt zu diesem Zweck das alkoholisch salzsaure Filtrat mit vielem Wasser und versetzt mit überschüssiger Natronlauge. Die ausgewaschene und getrocknete Rohbase wird dann in derselben Weise wie das Harmin mit Chromsäure behandelt; zweckmässig wendet man hierbei $^1/_4$ Gewichtstheil weniger Chromsäure an. Harminsäure giebt beim Erhitzen eine schöne krystallisirte Base, $C_8H_8N_2$, welche wir Apoharmin nennen wollen. Es empfiehlt sich, bei der Destillation der Harminsäure nicht mehr als 0.5 g anzuwenden und die Destillation im luftverdünnten Raum vorzunehmen.

Apoharmin, $C_8H_8N_2$. Zur Feststellung der Zusammensetzung dieser Base war früher nur eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung der Base und eine Platinbestimmung des Platindoppelsalzes mitgetheilt. Es seien daher noch folgende Daten hinzugefügt.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_8N_2$
N	21.15	21.2 pCt.

Das Goldsalz krystallisirt aus Wasser in hellgelben Nadeln.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_8N_2 . HCl . AuCl_3$
Au	42.1	41.9 pCt.

Jodwasserstoffsaures Salz. Dasselbe krystallisirt aus verdünntem Holzgeist in weissen, fächerartig gruppirten Nadeln, die sich bei 220°, ohne vorher zu schmelzen, zersetzen. Die exsiccatortrockene Substanz enthält ein Molekül Krystallwasser.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_8N_2 . HJ . H_2O$
J	45.8	45.7 pCt.

Apoharmintetrabromid. Versetzt man eine verdünnte schwefelsaure Lösung der Base mit überschüssigem Bromwasser, so erhält man einen orangerothen Niederschlag, der bei längerem Liegen auf Thon das anhaftende Brom verliert und eine citronengelbe Farbe annimmt. Nach etwa 6 Tagen war kein Bromgeruch mehr bemerkbar und enthielt die Substanz nunmehr 69.5 pCt. Brom, während sich für die Formel $C_8H_8N_2Br_4$ 70.7 pCt. Brom berechnen.

Dihydroapoharmin, $C_8H_{10}N_2$. Ein Gramm Base wurde mit 10 g Jodwasserstoffsäure (1.75 spec. Gewicht) und 1 g amorphen Phosphors etwa 6 Stunden auf 155—165° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich starker Druck. Nach dem Abdampfen der Jodwasserstoffsäure blieben lange Nadeln zurück, welche sich in Wasser lösten und auf Zusatz von Natronlauge eine weisse, in Aether leicht lösliche Fällung gaben. Beim Verdunsten des Aethers hinterblieb ein unzersetzt siedendes Oel von intensivem Geruch nach Mäusekoth. Das Product destillirte bei 262° und erstarrte in der Vorlage zu weissen, spiessigen Krystallen. Zur Reinigung wurde die Substanz in Aether gelöst und bis zur beginnenden Trübung mit Petroläther versetzt. Man erhält so schön ausgebildete glänzende Tafeln, welche bei 48 bis 49° schmelzen und in reinem Zustande völlig geruchlos sind. Aus Aether krystallisirt die Substanz mit Krystalläther, daher verwittern die Krystalle sehr rasch. Die verdünnte Lösung des schwefelsauren Salzes besitzt eine schön violette Fluorescenz. Die salzsaure Lösung färbt einen Fichtenspahn in der Kälte tieforange. Bei der Analyse der Base wurde in Folge der leichten Flüchtigkeit der Verbindung stets zu wenig Kohlenstoff gefunden.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{10}N_2$
C	70.4	71.6 pCt.
H	7.7	7.5 »
N	20.6	20.8 »

Die Moleculargrösse der Base im Phenanthrenbade nach V. Meyer bestimmt ergab 4.2, während sich 4.6 berechnen.

Hydrochlorat. Erhalten durch langsames Verdunsten der salzsauren, alkoholischen Lösung bildet dieses Salz feine, verfilzte Nadeln, welche sich beim Erhitzen ohne vorherige Schmelzung zersetzen.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{10}N_2 . HCl$
C	56.28	56.3 pCt.
H	6.9	6.45 »
Cl	21.4	21.4 »

Platinsalz. Lässt man eine stark verdünnte, mit Platinchlorid versetzte salzsaure Lösung der Base im Vacuum langsam verdunsten, so erhält man derbe, prismatische, gelbe Krystalle, die leicht an der

Luft verwittern. Aus concentrirter Lösung gefällt bildet das Platinsalz einen orangegelben, krystallinischen Niederschlag.

	Gefunden (durch Trocknen auf 110°)	Berechnet für $C_8H_{10}N_2 . 2HCl . PtCl_4 + 2H_2O$
H_2O	5.9	6.2 pCt.

Die krystallwasserfreie Substanz ergab einen Platingehalt von 35.9 pCt., während sich 35.8 pCt. berechnen.

Goldsalz. Die salzsaure Lösung der Base scheidet auf Zusatz von Goldchlorid verfilzte, rothbraune, in Wasser schwerlösliche Nadeln ab, welche sich beim Kochen der wässrigen Lösung unter Goldabscheidung zersetzen. Das Salz schmilzt unter Aufschäumen bei 149°.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{10}N_2 . HCl . AuCl_3$
Au	41.1	41.5 pCt.

Nitrosamin. Die Base $C_8H_{10}N_2$ ist eine secundäre Base. Löst man sie in verdünnter Schwefelsäure und versetzt vorsichtig mit überschüssigem Natriumnitrit, so fallen auf Zusatz von Ammoniak weissliche Kryställchen aus, welche, aus heissem Wasser umkrystallisirt, kleine lockere Nadeln bilden. Die Substanz sublimirt auf dem Wasserbade unzersetzt, schmilzt bei 134—135° und giebt die Liebermannsche Reaction.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_9N_3O$
N	25.6	25.76 pCt.

Schmelzen des Harmols mit Aetzkali. 2 g Harmol und 8 g Aetzkali wurden unter Zusatz von etwas Wasser im Silbertiegel geschmolzen. Die Masse färbt sich anfangs dunkelbraun, später tiefgelb. Nach etwa ½stündigem Erhitzen ist das Harmol umgewandelt, was man leicht daran erkennt, dass beim Einleiten von Kohlensäure in eine verdünnte Lösung der Schmelze nichts ausfällt. Man fällt alsdann die alkalische Lösung vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure, beseitigt die zuerst ausfallenden harzigen Verunreinigungen und erhält so bei weiterem Zusatz von Schwefelsäure die rohe Säure als ein dunkelgrünes, amorphes Pulver. Zur Reinigung wird dasselbe aus heissem Wasser umkrystallisirt. Es scheiden sich alsdann bei langsamem Erkalten kleine Nadeln ab, falls das Material schon vorher bei der Ausfällung mit Schwefelsäure möglichst vom Harz befreit war. Schmelzpunkt 246—247° unter Zersetzung. Die Lösung des Ammonsalzes giebt mit Bleiacetat, Chlorcalcium, Kupfersulfat und Silbernitrat schwerlösliche Niederschläge. Alle diese Fällungen zeigen jedoch unter dem Mikroskop ein amorphes Aussehen.

Die Analyse der Säure lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{12}H_{10}N_2O_5$
C	55.6	55.2	54.9 pCt.
H	3.8	3.7	3.8 »
N	11.13	11.35	10.68 »

Es entsteht somit wahrscheinlich diese Verbindung aus dem Harmol, $C_{12}H_{10}N_2O$, durch Aufnahme von 4 Atomen Sauerstoff, daher sei dieselbe Harmolsäure genannt.

Destillation der Harmolsäure. Destillirt man die Säure im luftverdünnten Raum, so erhält man unter lebhafter Gasentwicklung und reichlicher Kohleabscheidung ein aus kleinen Nadeln bestehendes Sublimat.

Der Körper löst sich kaum in Aether, leichter in Weingeist; letztere Lösung zeigt violette Fluorescenz, ebenso die schwefelsaure Lösung. Auch löst er sich leicht in verdünnter Natronlauge und wird bei der Uebersättigung mit Kohlensäure in weissen, spiessigen Nadeln wieder abgeschieden.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{10}N_2O$
C	70.7	70.9 pCt.
H	5.4	5.3 »
N	14.9	15.05 »

Dementsprechend entsteht die Verbindung aus der Harmolsäure durch Austritt von Kohlensäure und 2 Atomen Sauerstoffe. Sie zeigt sowohl das Verhalten eines Phenols wie auch das einer Base.

Platinsalz. Versetzt man die salzsaure Lösung mit Platinchlorid, so erhält man einen hellgelben, krystallinischen Niederschlag. Derselbe löst sich sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser und in verdünntem Weingeist. Aus heissem Wasser umkrystallisirt bildet die Platinverbindung kleine zu Sternchen vereinigte Prismen. Sie enthält kein Krystallwasser und zersetzt sich bei ungefähr 180°.

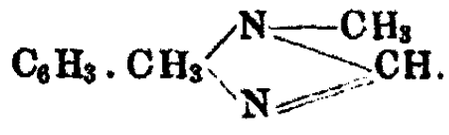
	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $(C_{11}H_{10}N_2O.HCl)_2PtCl_4$
Pt	24.3	24.3	24.8 pCt.

Die Versuche über Harmin und Harmalin werden fortgesetzt.

Bemerkt sei noch, dass mannichfache Versuche zur Synthese des Apoharmins oder Hydroapoharmins bisher von Erfolg nicht gekrönt waren, ebensowenig ist eine dieser Basen identisch mit schon bekannten Körpern. In Betracht zu ziehen waren namentlich das Tetrahydrochinoxalin von Merz und Ris (diese Berichte XX, 1190), welches dieselbe Zusammensetzung und auch ähnliche Eigenschaften besitzt, wie das obenbeschriebene Dihydroapoharmin. Beide Basen sind aber sicher verschieden. Eine andere Klasse von Verbindungen, nämlich die Amidine, waren noch zum Vergleich herangezogen worden, da auch diese Basen manche Aehnlichkeiten mit dem Apoharmin zeigten, namentlich in ihrer Löslichkeit in Wasser und in ihrem Charakter

als einsäurige Basen. Zum Vergleich wurde zunächst das Aethenyl-phenylendiamin  $C.CH_3$ herangezogen, welches auch im Schmelzpunkte 175° der Harminbase nahe kommt. Aber auch dieses Amidin ist vollständig verschieden vom Apoharmin, so schmilzt das Goldsalz des Amidins bei 178—180°, während das Goldsalz des Apoharmins bei 250° schmilzt; das Platinsalz des Amidins schmilzt unter Gasentwicklung bei 244°, während das Platinsalz des Apoharmins von 230° an zusammensintert, sich beim weitern Erhitzen schwärzt, ohne bis 360° vollständig zu schmelzen.

Das von Ladenburg (diese Berichte X, 1123) gewonnene, jedoch nicht ganz rein erhaltene Methenyltoluylendiamin, $C_8H_8N_2$, aus Toluylendiamin (1, 3, 4) und Ameisensäure wurde von uns nochmals dargestellt. Wir fanden, dass sich diese Base im Winter aus Wasser sehr schön krystallisiren lässt und dann bei 114° schmilzt (Ladenburg fand 98—101°). Das Methenyltoluylendiamin giebt in Holzgeistlösung mit 1 Molekül Jodmethyl behandelt schöne Nadeln des jodwasserstoffsauren Salzes der methylirten Base



Das jodwasserstoffsaure Salz krystallisirt mit einem Molekül Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{10}N_2HJ + H_2O$
H_2O	6.2	6.16 pCt.
J	43.36	43.49 »

Die Base bildet ein helles Oel, welches bei etwa 280° uncorr. übergeht.

Das Methenylisotoluylendiamin aus Toluylendiamin (1, 2, 3) von Hübner und Schüpphaus (diese Berichte XVII, 775) ist ebenfalls verschieden, da es bei 143° schmilzt.

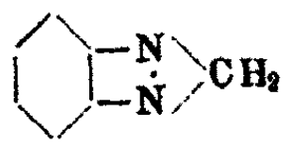
Ich habe dann auch noch das Methylmethenylphenylendiamin  zum Vergleich herangezogen. Dieses Product entsteht leicht aus Methenylphenylendiamin mit 1 Molekül Jodmethyl in Holzgeist oder ätherischer Lösung bei etwa 90—100°. Diese ebenfalls mit Apoharmin isomere Base destillirt bei 278° (bei 730 mm Druck), bildet weisse Prismen vom Schmelzpunkt 33°.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_8N_2$
C	72.36	72.7 pCt.
H	6.27	6.06 »

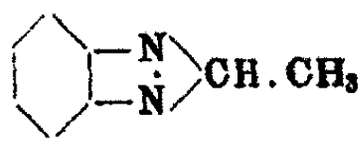
Das Goldsalz bildet gelbe Nadeln.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_8N_2HCl + AuCl_3$
Au	42.1	41.97 pCt.

Wie man aus allen diesen Thatsachen ersieht, ist keine dieser Substanzen mit dem Apoharmin identisch. Die Anhydrobasen unterscheiden sich auch dadurch wesentlich von dem Apoharmin, dass sie sich in keiner Weise hydriren lassen. Das Aethenylphenylendiamin und Methenylphenylendiamin bleiben beim Behandeln mit Jodwasserstoff und Phosphor selbst bei 230° unverändert. Auch mit concentrirter Salzsäure verändern sie sich nicht selbst bei 270° unter Druck. Diese abnorme Beständigkeit der Anhydrobasen gegen reducirende Mittel (auch Natrium in absolutem Alkohol giebt kein fassbares Hydrür) spricht doch sehr gegen die Annahme einer doppelten Bindung in diesen Verbindungen. Ich halte es für wahrscheinlicher, dass diese Verbindungen N . N-Bindung enthalten.

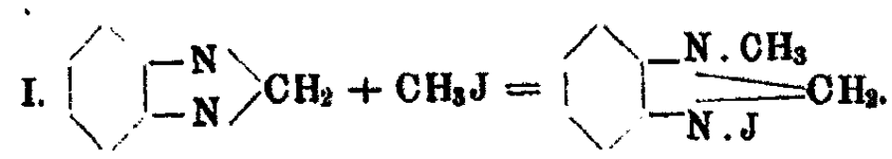


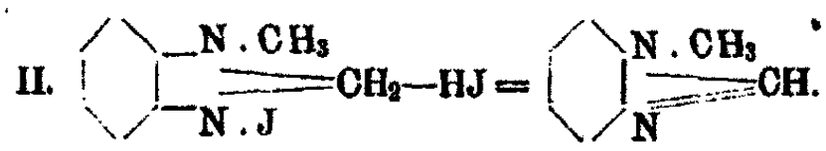
Methenylphenylendiamin



Aethenylphenylendiamin.

Die Entstehung des obenbeschriebenen Methylmethenyldiamins spricht nicht gegen diese Auffassung. Dieselbe wäre so zu deuten:





Den HH. Dr. Hermann Koch, sowie Dr. Eduard Kock bin ich für ihre werthvolle Unterstützung bei dieser Arbeit zu lebhaftem Danke verpflichtet.

136. Nicolaus Zelinsky und Sergius Krapivin: Zur Kenntniss der Isomerie der beiden symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren.

(Eingegangen am 13. März.)

Vor einiger Zeit hatte der Eine von uns eine sehr bequeme Methode zur Darstellung der beiden isomeren symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren ausgearbeitet. Damals wurde die Annahme ausgesprochen, dass zur Klärung der Frage über die Isomerie der symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren es sehr interessant wäre zu untersuchen, in wie fern die Isomerie dieser Säuren sich in ihren verschiedenen Derivaten äussern würde. Das factische Material, das wir unter den Händen haben, hatten wir die Absicht, der Gesellschaft etwas später mitzutheilen neben den Untersuchungen, die allerdings noch nicht abgeschlossen sind; aber in Anbetracht der in No. 3 dieser Berichte erschienenen vorläufigen Mittheilung Bischoff's und Voit's erachten wir für nothwendig, schon jetzt den Theil unserer Arbeit mitzutheilen, der abgeschlossen ist und unserer Meinung nach kein uninteressantes Material für die künftige Lösung der Frage über die Isomerie der beiden symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren darbietet. Wir hielten es zunächst für wichtig, unsere Aufmerksamkeit auf die verschiedenen Ester der beiden symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren zu richten, um zu untersuchen, ob die isomeren Dimethylbernsteinsäuren auch isomere Ester ergeben würden, wenn die letzteren aus entsprechenden Silbersalzen und Jodalkylen dargestellt werden. Folgende Versuche geben auf die gestellte Frage Antwort.

Derivate der symmetrischen Dimethylbernsteinsäure, »maleïnoïde«, Schmelzpunkt 123°.

Das Silbersalz dieser Säure wurde aus dem Ammoniumsalz durch doppelte Umsetzung mit salpetersaurem Silber erhalten und setzte sich als weisser krystallinischer Niederschlag ab, der in Wasser schwer löslich ist. Das Salz wurde gut mit Wasser gewaschen und bei 80—85° getrocknet. Aus 5 g Säure wurden 11 g trockenen Silbersalzes erhalten. Auf dieses Salz liessen wir Jodmethyl in etwas grösserer Menge, als nach der Theorie erforderlich ist, einwirken und zwar in zugeschmolzenen Röhren bei 100° während 6—8 Stunden. Nach Beendigung der Reaction fügten wir etwas Aether hinzu und filtrirten die ätherische Lösung von Jodsilber ab. Die ätherische Lösung wurde zuerst mit verdünnter Pottaschelösung, dann mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Nach Verdunsten des Aethers wurde das zurückbleibende ölige Product der fractionirten Destillation unterworfen, wobei alles bei 198—204°

überging. Nach der zweiten Destillation ging der Methyläther der »maleïnoïden« symmetrischen Dimethylbernsteinsäure bei 199—200° über. Dieser Aether stellt eine farblose, leicht bewegliche, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit dar, von angenehmem Geruch.

Eine Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0.1538 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0.3108 g Kohlensäure und 0.1136 g Wasser.

	Versuch	Theorie für $\begin{matrix} CH_3 & & CH_3 \\ \dot{C}H & — & \dot{C}H \\ COOCH_3 & & COOCH_3 \end{matrix}$
C	55.11	55.17 pCt.
H	8.21	8.05 »

Die Ausbeute ist fast quantitativ. Dieser Ester wurde mit alkoholischem Kali auf dem Wasserbade verseift. Der Alkohol wurde verdampft und die alkalische Flüssigkeit mit Aether gewaschen, darauf angesäuert und mit Aether gut ausgeschüttelt. Nach Verdunsten des Aethers blieb eine krystallinische Säure zurück, die einen Schmelzpunkt von 120° C. ergab; nach Umkrystallisiren aus Wasser 123° C. Auf diese Weise ergiebt das Silbersalz der »maleïnoïden« symmetrischen Dimethylbernsteinsäure bei Behandlung mit Jodmethyl einen Ester, der bei Verseifung dieselbe Säure regenerirt.

Aethylester.

Der Aethylester wurde auf die oben beschriebene Weise dargestellt, nur mit dem Unterschiede, dass die Reaction nicht in zugeschmolzenen Röhren, sondern in offenen Gefässen vorgenommen wurde. Die Ausbeute ist auch hierbei fast quantitativ. Der Ester stellt eine farblose, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit von angenehmem Geruche dar, die bei 221—222° siedet (761 mm bei 0°).

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

I. 0.1493 g Substanz gaben 0.3238 g Kohlensäure und 0.1182 g Wasser.
II. 0.1668 g Substanz gaben 0.3630 g Kohlensäure und 0.1332 g Wasser.

	Versuch		Theorie für $\begin{matrix} CH_3 & & CH_3 \\ \dot{C}H & — & \dot{C}H \\ COOC_2H_5 & & COOC_2H_5 \end{matrix}$
	I.	II.	
C	59.15	59.35	59.40 pCt.
H	8.79	8.87	8.91 »

Das specifische Gewicht bei verschiedenen Temperaturen ergab sich aus folgenden Daten:

Gewicht des Wassers im Pyknometer bei 0° — 1.1112 g.
» » Esters » » » 0° — 1.1354 g.
» » » » » » 16° — 1.1182 g.

$d_0^0 = 1.0218$ und $d_0^{16} = 1.0072$.

Die Dampfdichtebestimmung

wurde nach der Methode Victor Meyer's ausgeführt und ergab folgendes Resultat: Als Heizflüssigkeit diente Diphenylamin.

I. 0.0552 g Substanz verdrängten 11.3 ccm Luft bei 12° C. und 760 mm Barometerstand.

II. 0.0554 g Substanz verdrängten 11.3 ccm Luft bei 12° C. und 760 mm Barometerstand.

	Versuch I.	Versuch II.	Theorie für $\begin{matrix} CH_3 & & CH_3 \\ \dot{C}H & — & \dot{C}H \\ COOC_2H_5 & & COOC_2H_5 \end{matrix}$
D	4.007	4.012	6.997

Aus diesen Zahlen ist zu ersehen, dass der Ester bei einer Temperatur von 310° C. dissociirt und zwar in Anhydrid und Aethyläther. Für eine vollständige Dissociation wäre eine Dichte von 3.5 erforderlich.

Eine Dampfdichtebestimmung nach A. W. Hofmann's Methode in der Barometerleere ausgeführt zeigte ganz normale Dichte und zwar:

0.0985 g Substanz gaben 109.32 ccm des Dampfes bei 184° C. und 130.75 mm Druck.

	Versuch	Theorie für $\begin{matrix} CH_3 . CH . COOC_2H_5 \\ CH_3 . \dot{C}H . COOC_2H_5 \end{matrix}$
D	6.817	6.997

Eine geringe Menge dieses Esters wurde in üblicher Weise verseift und daraus eine krystallinische Säure isolirt, die einen Schmelzpunkt von 110° ergab; nach Umkrystallisiren aus Wasser 120°. Eine hochschmelzende Säure wurde auch in diesem Falle nicht constatirt. Aus dieser Säure wurde das Silbersalz dargestellt, gewaschen, bei 85° getrocknet und analysirt.

0.0728 g Silbersalz gaben 0.0436 g Silber.

	Versuch	Theorie für $\begin{matrix} CH_3 . CH . COOAg \\ CH_3 . \dot{C}H . COOAg \end{matrix}$
Ag	59.89	59.92 pCt.

Der Aethylester wurde noch auf andere Weise dargestellt. Einige Gramm der symmetrischen Dimethylbernsteinsäure (Schmelzpunkt 123°) wurden in Alkohol gelöst, unter Abkühlung trockenes Salzsäuregas eingeleitet und die Reaction noch weiter auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Das Reactionsproduct wurde in Wasser gegossen, mit Aether ausgeschüttelt, mit einer Pottaschelösung gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach Verdunsten des Aethers blieb eine ölige, farblose, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit von angenehmem Geruche zurück. Der Siedepunkt liegt bei 219—220° C. (745 mm bei 0°).

Die Analyse ergab:

0.1212 g Substanz gaben 0.2654 g Kohlensäure und 0.0984 g Wasser.

	Versuch	Theorie für $CH_3.CH.COOC_2H_5$ / $CH_3.CH.COOC_2H_5$
C	59.72	59.40 pCt.
H	9.02	8.91 »

Ein Theil dieses Esters wurde verseift und in üblicher Weise behandelt. Man erhielt eine krystallinische Säure, die nach Umkrystallisirung aus Wasser in zwei verschiedene Modificationen zertheilt wurde: in eine leicht lösliche symmetrische Dimethylbernsteinsäure (Schmelzpunkt 123°) und eine schwer lösliche — 192° C. Daraus ist zu ersehen, dass die »maleïnoïde« symmetrische Dimethylbernsteinsäure bei Behandlung ihrer alkoholischen Lösung mit Salzsäure sich zum Theil in »fumaroïde« symmetrische Dimethylbernsteinsäure (Schmelzpunkt 192°) überführen liess.

Zur weiteren Charakterisirung der »maleïnoiden« symmetrischen Dimethylbernsteinsäure wurden noch einige Salze derselben dargestellt.

Das Baryumsalz, $\begin{matrix} CH_3.CH.COO \\ | \\ CH_3.CH.COO \end{matrix}\!\!>\!Ba + 3H_2O.$

Durch Kochen einer wässrigen Lösung von Säure mit Baryumcarbonat, Filtriren und Abdampfen auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation erhält man das Salz als kleine weisse Krystalle, die 3 Moleküle Krystallwasser enthalten.

I. 0.1838 g lufttrockenes Salz gaben 0.1281 g Baryumsulfat.

II. 0.1696 g lufttrockenes Salz verloren 0.0264 g Wasser bei 150° und gaben 0.1182 g Baryumsulfat.

	Versuch I.	Versuch II.	Theorie für $\begin{matrix} CH_3.CH.COO \\ CH_3.CH.COO \end{matrix}\!\!>\!Ba.3H_2O$
Ba	40.98	40.98	40.89 pCt.
H_2O	—	15.58	16.12 »

Das Calciumsalz, $\begin{matrix} CH_3.CH.COO \\ | \\ CH_3.CH.COO \end{matrix}\!\!>\!Ca + 2H_2O.$

Dieses Salz, in derselben Weise wie das Baryumsalz erhalten, stellt ein weisses, mikrokrystallinisches Pulver dar; in heissem Wasser schwerer löslich, als in kaltem.

I. 0.1034 g lufttrockenes Salz gaben nach dem Trocknen bei 160—165° 0.0169 g Wasser und 0.0640 g Calciumsulfat.

II. 0.0688 g Salz gaben 0.0424 g Calciumsulfat.

	Versuch I.	Versuch II.	Theorie für $\begin{matrix}CH_3.CH.COO\\ CH_3.CH.COO\end{matrix}>Ca.2H_2O$
Ca	18.20	18.13	18.18 pCt.
H_2O	16.36	—	16.34 »

Imid, $\begin{matrix}CH_3.CH.CO\\ |\\ CH_3.CH.CO\end{matrix}>NH$,

entsteht beim Erhitzen von trockenem Ammoniumsalz in Ammoniakgas und nachheriger Destillation. Das bei 260—265° Uebergehende erstarrt sofort in der Vorlage. Die Krystalle waren ganz farblos und ergaben zuerst den Schmelzpunkt 87°. Eine Analyse ergab 10.35 pCt. Stickstoff, die Theorie verlangt 11.02 pCt. Demnach stellt dieses Imid keine absolut reine Verbindung dar, und daher wurde es aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält aus Prismen bestehende sternförmig gruppirte Krystalle mit einem Schmelzpunkte von 109—110°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0.1352 g Substanz gaben 0.0888 g Wasser und 0.2838 g Kohlensäure.

0.1072 g Substanz gaben 10.4 ccm feuchten Stickstoff bei 13° C. und 750 mm Barometerstand.

	Versuch	Theorie für $\begin{matrix}CH_3.CH.CO\\ CH_3.CH.CO\end{matrix}>NH$
C	57.24	56.69 pCt.
H	7.29	7.09 »
N	11.31	11.02 »

Derivate der »fumaroïden« symmetrischen Dimethylbernsteinsäure (Schmelzpunkt 192°).

Methylester.

Der Ester wurde aus Silbersalz und Jodmethyl auf dieselbe Weise, wie es beim Methylester der »maleïnoïden« Säure beschrieben ist, erhalten und stellt eine farblose, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit dar, die bei 198—199° siedet.

Die Analyse hat folgendes Resultat geliefert:

0.1152 g Substanz gaben bei Verbrennung 0.2317 g Kohlensäure und 0.0864 g Wasser.

	Versuch	Theorie für $\begin{matrix}CH_3.CH.COOCH_3\\ CH_3.CH.COOCH_3\end{matrix}$
C	54.87	55.17 pCt.
H	8.33	8.05 »

Bei Verseifung ergab dieser Ester ausschliesslich die ursprüngliche Säure (Schmelzpunkt 192°).

Aethylester.

Dieser Ester wurde in üblicher Weise aus Silbersalz und Jodäthyl erhalten und stellt auch eine Flüssigkeit von angenehmem Geruch dar, die bei 219.5° siedet. Die Analyse ergab folgende Werthe:

I. 0.1662 g Substanz gaben 0.3634 g Kohlensäure und 0.1314 g Wasser.
II. 0.1723 g Substanz gaben 0.3752 g Kohlensäure und 0.1380 g Wasser.

	Versuch I.	Versuch II.	Theorie für $CH_3.\dot{C}H.COOC_2H_5$ / $CH_3.\dot{C}H.COOC_2H_5$
C	59.63	59.33	59.40 pCt.
H	8.78	8.90	8.91 »

Durch Verseifung wurde wieder die Säure mit einem Schmelzpunkt von 192° erhalten. Ein Theil der auf diese Weise erhaltenen Säure wurde in Silbersalz übergeführt und analysirt:

0.0647 g Silbersalz lieferten beim Erhitzen 0.0388 g Silber.

	Versuch	Theorie für $CH_3.\dot{C}H.COOAg$ / $CH_3.\dot{C}H.COOAg$
Ag	59.97	59.92 pCt.

Das specifische Gewicht ergab sich aus folgenden Daten:

Gewicht des Wassers im Pyknometer bei 0°—1.1112 g.
» » Esters » » » » 0°—1.1257 g.
» » » » » » » 12°—1.1136 g.

$d_0^0 = 1.0130$ und $d_0^{12} = 1.0022$.

Die Dampfdichtebestimmung nach Victor Meyer's Methode ergab folgende Resultate: Als Heizflüssigkeit diente Diphenylamin.

I. 0.0546 g Substanz verdrängten 12 ccm Luft bei 14.5° C. und 761 mm Barometerstand.

II. 0.0552 g Substanz verdrängten 12.1 ccm Luft bei 15° C. und 761 mm Barometerstand.

	Versuch I.	Versuch II.	Theorie für $CH_3.\dot{C}H.COOC_2H_5$ / $CH_3.\dot{C}H.COOC_2H_5$
D	3.771	3.789	6.997

Bei einer Dampfdichtebestimmung nach A. W. Hofmann's Methode in der Barometerleere gaben:

0.0536 g Substanz 100.72 ccm des Dampfes bei 185° und 76.07 mm Druck.

	Versuch	Theorie für $CH_3.\dot{C}H.COOC_2H_5$ / $CH_3.\dot{C}H.COOC_2H_5$
D	6.920	6.997

Der Aethylester wurde noch in üblicher Weise durch Salzsäuregas und Alkohol dargestellt. Der erhaltene Ester siedet bei 220° bei 757 mm. Die Analyse ergab:

0.1507 g Ester gaben bei Verbrennung 0.3271 g Kohlensäure und 0.1228 g Wasser.

	Versuch	Theorie für $CH_3.CH.COOC_2H_5$ / $CH_3.CH.COOC_2H_5$
C	59.14	59.40 pCt.
H	9.05	8.91 »

Nach Verseifung erhält man aus diesem Ester eine krystallinische Säure, die zuerst einen Schmelzpunkt von 184° ergab; durch Umkrystallisiren aus Wasser ist es uns gelungen diese Säure auch in zwei isomere Modificationen zu zertheilen: in eine leicht lösliche symmetrische Dimethylbernsteinsäure (Schmelzpunkt 123°) und eine schwer lösliche symmetrische Dimethylbernsteinsäure (Schmelzpunkt 192°).

Es folgt daraus, dass auch die »fumaroïde« symmetrische Dimethylbernsteinsäure durch Behandlung ihrer alkoholischen Lösung mit Salzsäure zum Theil in die »maleïnoïde« Form übergeführt werden kann.

Zur Charakterisirung der »fumaroïden« symmetrischen Dimethylbernsteinsäure wurden auch einige Salze derselben dargestellt.

Das Baryumsalz, $\begin{matrix} CH_3.CH.COO \\ | \\ CH_3.CH.COO \end{matrix}\!\!>\!Ba + 4H_2O.$

Dieses Salz krystallisirt aus Wasser in ziemlich grossen Krystallen, deren Analyse ergab:

I. 0.1502 g lufttrockenes Salz verloren bei 150° 0.0276 g Wasser.
II. 0.1582 g lufttrockenes Salz verloren bei 150° nur 0.0292 g Wasser und gaben 0.1040 g Baryumsulfat.
III. 0.1104 g lufttrockenes Salz gaben 0.0728 g Baryumsulfat.

Theorie für $\begin{matrix} CH_3.CH.COO \\ CH_3.CH.COO \end{matrix}\!\!>\!Ba + 4H_2O$.		Versuch I.	II.	III.
Ba	38.81	—	38.65	38.77 pCt.
$3^1/_2 H_2O$	18.31	18.37	18.33	— »

Das Calciumsalz, $\begin{matrix} CH_3.CH.COO \\ | \\ CH_3.CH.COO \end{matrix}\!\!>\!Ca + H_2O.$

Bei Krystallisation aus wässriger Lösung scheidet sich dieses Salz hautförmig ab. Die Analyse des lufttrockenen Salzes ergab:

I. 0.1735 g Salz gaben 0.1150 g Calciumsulfat.
II. 0.0944 g Salz verloren bei 160—165° 0.0084 g Wasser und gaben 0.0632 g Calciumsulfat.

Theorie für $\begin{matrix} CH_3.CH.COO \\ CH_3.CH.COO \end{matrix}\!\!>\!Ca + H_2O$		Versuch I.	II.
Ca	19.80	19.49	19.69 pCt.
H_2O	8.91	—	8.89 »

Imid, $\begin{matrix} CH_3 . CH . CO \\ | \\ CH_3 . CH . CO \end{matrix} > NH.$

Erhalten auf dieselbe Weise, wie das Imid der »maleïnoïden« Säure. Dieses Imid geht bei circa 265° über und schmilzt zuerst auch bei 87°. Der Stickstoffgehalt beträgt 10.22 pCt. Theorie verlangt 11.02 pCt. Nach Umkrystallisirung aus verdünntem Alkohol wurden dieselben Krystallaggregate erhalten, wie beim Imide der »maleïnoïden« Säure.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

0.1310 g Substanz gaben bei Verbrennung 0.2728 g Kohlensäure und 0.0846 g Wasser.

0.1205 g Substanz gaben 11.8 ccm feuchten Stickstoff bei 15° C. und 740 mm Barometerstand.

Theorie für $\begin{matrix} CH_3 . CH . CO \\ \vdots \\ CH_3 . CH . CO \end{matrix} > NH$		Versuch
C	56.69	56.79 pCt.
H	7.09	7.17 »
N	11.02	11.15 »

Beim Erhitzen im Capillarröhrchen ergaben die beiden Imide an demselben Thermometer einen Schmelzpunkt von 109—110°. Die Identität der beiden Imide scheint uns erwiesen zu sein.

Bromirung der Säure (Schmelzpunkt 192°).

1 g der Säure wurde in kleinen Mengen in eine Mischung von 10 g Brom und 0.1 g amorphem Phosphor eingeführt. Nachher wurde diese Mischung auf dem Wasserbade erhitzt, bis sich Bromwasserstoff auszuscheiden aufhörte. Das Reactionsproduct wurde aus Wasser umkrystallisirt und stellt weisse, schöne Täfelchen dar, die bei 96° schmelzen. Ihrem Aussehen und Schmelzpunkte nach entsprechen sie dem Pyrocinchonsäureanhydrid. Die Analyse bestätigte es:

0.1294 g Substanz gaben bei Verbrennung 0.2749 g Kohlensäure und 0.0574 g Wasser.

Theorie für $\begin{matrix} CH_3 . C . CO \\ \vdots \\ CH_3 . C . CO \end{matrix} > O$		Versuch
C	57.17	57.94 pCt.
H	4.77	4.93 »

Aus diesen unseren Versuchen, so wie auch aus denen, die der Eine von uns früher mitgetheilt hat, geht hervor, dass bei allen Reactionen, die bei höheren Temperaturen vorgenommen werden, aus den beiden isomeren symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren sich immer chemisch identische Derivate ergeben. Diese Thatsache scheint uns wichtig zu sein in Bezug auf die Frage über die Isomerie-

verhältnisse der beiden symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren. Aus unseren Versuchen geht auch hervor, dass nicht nur die symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren in zwei isomeren Modificationen vorkommen, sondern diese Isomerie auch in einigen ihrer Derivate vorkommt, z. B. in Methyl- und Aethylestern.

Odessa. Universitätslaboratorium.

---

137. L. Jawein und A. Thillot: Ueber das Moleculargewicht einiger Metaphosphate.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 13. März.)

In der Absicht, zur Erforschung der Metaphosphorsäuren, die nach Fleitmann als Polymere von der Formel $(HPO_3)_n$ anzusehen sind, einen Beitrag zu liefern, versuchten wir die Darstellung der Ester dieser Säuren. Zu diesem Zweck wurden die Silbersalze der entsprechenden Metaphosphorsäuren mit einem Ueberschuss von Aethyljodid auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis aus dem Rückflusskühler nur wenig des sich condensirenden Jodids in das Kölbchen zurücktropfte. Als darauf das Reactionsproduct mit Aether extrahirt wurde, so wurden nach dem Verdunsten des letzteren in allen Versuchen syrupöse Flüssigkeiten von angenehmem Geruche erhalten. Beim Abkühlen auf — 30° (im Gemisch von Chlorcalcium und Schnee) wurden dieselben nur dickflüssiger, konnten aber nicht zum Erstarren gebracht werden. Beim Destilliren trat, selbst unter vermindertem Drucke (190 mm), sofort Zersetzung ein, wodurch sich auch erklärt, dass die ersten Versuche, die Ester durch Erwärmen der Silbersalze mit Alkyljodid in zugeschmolzenen Röhren zu erhalten, ganz erfolglos geblieben waren. Solche syrupöse Flüssigkeiten, in denen wohl die erwarteten Ester zu sehen sind, erhielten wir aus den Di-, Tri- und Hexametaphosphaten des Silbers. Ersteres erhält man aus dem durch directes Zusammenschmelzen von Kupfernitrat und Phosphorsäure entstehenden dimetaphosphorsauren Kupfer; dieses wird durch Einwirkung von Schwefelammon in das in Wasser lösliche Ammoniumsalz übergeführt und die Lösung dieses letzteren mit Silbernitrat gefällt. Das trimetaphosphorsaure Silber wird durch doppelte Umsetzung aus dem in Wasser löslichen Natriumtrimetaphosphat gewonnen, welches beim langsamen Abkühlen der nach dem Vertreiben von Wasser und Ammoniak aus dem mikrokosmischen Salz verbleibenden flüssigen Schmelze erhalten wird. Das hexametaphosphorsaure Silber endlich

wurde, wie gleichfalls von Fleitmann angegeben, durch Zusammenschmelzen von Silbernitrat mit Phosphorsäure dargestellt.

Da auf diese Weise die Untersuchung der Ester zu keinen Resultaten führte, suchten wir wenigstens das Moleculargewicht der Metaphosphate durch Ermittelung der Erstarrungstemperatur ihrer Lösungen nach der Methode von Raoult zu bestimmen. Als Lösungsmitttel wäre natürlich der Eisessig am geeignetsten gewesen. Da aber keines der von uns dargestellten metaphosphorsauren Salze in Eisessig löslich war, selbst das nach Maddrell's Angabe in Essigsäure lösliche Natriummonometaphosphat, so führten wir die Bestimmungen in wässerigen Lösungen aus, obgleich bei Anwendung des Wassers keine für alle Fälle giltige Constante aufgestellt werden kann. Wir blieben zunächst bei der Constante 19 stehen, die uns Werthe ergab, welche sich den theoretischen Moleculargewichten am meisten näherten (unter Annahme, dass die Salze Polymere von $MePO_3$ sind). Wir bestimmten die Erstarrungstemperatur der Lösungen folgender vier Salze: des dimetaphosphorsauren Natriums und Ammoniums, die auf die oben beschriebene Weise aus dem entsprechenden Kupfersalze dargestellt worden waren, und des *tri-* und hexametaphosphorsauren Natriums, welche nach Fleitmann und Henneberg erhalten wurden. Folgende Tabelle enthält die von uns erhaltenen Zahlen:

	Angewandt	Wasser	Erstarrungs-Temperatur	Gefundenes Moleculargewicht
Natriumtrimetaphosphat .	2.0472 g	50 g	— 0.750°	103
Natriumhexametaphosphat	4.2418 »	50 »	— 0.400°	404
»	5.0392 »	50 »	— 0.460°	417
Natriumdimetaphosphat . .	0.4015 »	25.07 g	— 0.255°	121
Ammoniumdimetaphosphat	1.5298 »	50 g	— 0.488°	118

Das Natriumdimetaphosphat war als wasserhaltiges Salz $(NaPO_3)_2 . 2\,aq$ angewandt worden, so dass von der direct abgewogenen Menge desselben das Krystallisationswasser abgezogen und zu dem Lösungswasser zugerechnet werden musste. Zieht man in Betracht, dass das Moleculargewicht des Natriummonometaphosphats = 102, das des Tetrametaphosphats = 408 und das des Ammoniummonometaphosphats = 97 ist, so wäre aus den von uns gefundenen Moleculargewichten der Schluss zu ziehen, dass das Moleculargewicht des Trimetaphosphats zu dem des Hexametaphosphats sich wie 1 : 4 und nicht wie 1 : 3 verhalte und dass die Di- und Trimetaphosphate ein und dasselbe Moleculargewicht besitzen, das der Formel $MePO_3$ entspricht, selbstverständlich unter der Voraussetzung, dass die Constante 19 richtig gewählt ist.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Laborat. von Prof. Beilstein. Techn. Institut St. Petersburg.

188. G. Ciamician und F. Anderlini: Ueber die Einwirkung von Jodmethyl auf *n*-Methylpyrrol.

(Eingegangen am 13. März.)

In vergangenem Jahre[1]) haben wir gezeigt, dass einge Pyrrolderivate sich durch Einwirkung von Jodmethyl in hochmethylirte Abkömmlinge eines Dihydropyridins verwandeln lassen, und haben dabei die Vermuthung ausgesprochen, dass dieser Umwandlung die Bildung methylirter Pyrrole vorangehen müsse, welche durch weitere Einwirkung des Jodmethyls in hydrirte Pyridinbasen übergeführt werden. Wir sind zu dieser Anschauung durch die Beobachtung geführt worden, dass das *n*-Methylpyrrol bei der Einwirkung von Jodmethyl ausser den basischen Verbindungen auch pyrrolartige Körper von höherem Siedepunkte liefert. Unsere vorläufigen diesbezüglichen Versuche mussten aber damals der herannahenden Herbstferien wegen unterbrochen werden und haben wir sie im neuen Studienjahre wieder aufgenommen, hauptsächlich um jener höheren Pyrrole habhaft zu werden und womöglich um das Pentamethylpyrrol zu erhalten.

Erhitzt man *n*-Methylpyrrol mit Jodmethyl in Gegenwart von kohlensaurem Alkali auf 120° oder auf 140°, so entsteht ein Gemenge von basischen Producten und höheren Pyrrolen; es scheint jedoch, dass die Temperatur keinen erheblichen Einfluss auf die relative Menge der Bestandtheile des Reactionsproductes ausübt, die Gesammtausbeute ist hingegen bei 140° eine bessere. Unsere vorjährigen diesbezüglichen Angaben waren daher in diesem Sinne zu berichtigen[2]).

Es wurden jedesmal 3 g Methylpyrrol, gelöst in 5 g Methylalkohol, mit 7 g Jodmethyl in Gegenwart von 3 g kohlensaurem Kali im zugeschmolzenen Rohr während ca. 10 Stunden auf 140° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren entweichen Ströme von Kohlensäure und der stark gefärbte Inhalt derselben wird, nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure, mit Wasserdämpfen destillirt. Man fängt zunächst das unverändert gebliebene Jodmethyl und den Methylalkohol für sich auf und scheidet aus den später übergehenden wässerigen Destillaten die darin enthaltenen öligen Producte durch Ausschütteln mit Aether ab. Dieselben werden mit frisch geschmolzenem Aetznatron getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Im Anfang geht etwas unverändert gebliebenes *n*-Methylpyrrol über, alsbald aber steigt die Temperatur auf 130° und es destillirt innerhalb eines Temperaturunterschiedes von ungefähr 50° ein lichtgelb gefärbtes Oel, welches alle Eigenschaften der höheren Pyrrole zeigt und die Homologen des

---

[1]) Diese Berichte XXI, 2855.

[2]) Diese Berichte XXI, 2863.

n-Methylpyrrols enthält. Es ist jedoch ohne grossen Materialaufwand nicht möglich, alle darin vorhandenen chemischen Individuen zu trennen, und wir haben uns daher begnügt, die Fraction 150—165°, welche die reichlichste war, zu analysiren, und haben dabei Zahlen erhalten, welche auf die Formel eines Trimethylpyrrols ($C_7H_{11}N$) hinweisen.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{11}N$
C	76.82	77.06 pCt.
H	10.33	10.10 «

In dieser Fraction werden somit wahrscheinlich mehrere isomere *n*-Methyl-*c*-dimethylpyrrole enthalten sein.

Höher zusammengesetzte Pyrrole als das Trimethylpyrrol haben wir aus dem nicht basischen Antheil des Reactionsproductes nicht erhalten und dies wohl deshalb, weil diese Körper von den Säuren zurückgehalten werden und daher bei den Basen zurückbleiben, von welchen sie kaum zu trennen sind.

Versetzt man die wässerige Lösung, die bei der oben erwähnten Destillation im Dampfstrom zurückbleibt, mit Kali im Ueberschuss, so scheidet sich eine ölige, stark gefärbte Schicht basischer Körper ab, welche beim nochmaligen Destilliren mit Wasserdämpfen leicht übergehen. Dieselben sind wenig löslich in Wasser, in Säuren dagegen leicht und unter Wärmeentwicklung löslich. Das ganze Destillat wurde mit überschüssiger Salzsäure eingedampft und der Rückstand mit starker Salzsäure aufgenommen und im zugeschmolzenen Rohr auf 130° erhitzt, um die darin enthaltenen Pyrrole möglichst zu verharzen. Aus den Chlorhydraten wurden die Basen in gewöhnlicher Weise abgeschieden und schliesslich über Kali und Baryt getrocknet. Das so erhaltene, eigenthümlich riechende Oel siedet zwischen 185 und 205° und nur ganz geringe Mengen desselben gehen bei noch höherer Temperatur über. Dasselbe ist ausserordentlich luftempfindlich, indem es den Sauerstoff absorbirt und unter Braunfärbung langsam verharzt. Diese Veränderung wird namentlich beim Erhitzen an der Luft bemerkbar und wir haben daher, zur weiteren Reinigung, das erhaltene Basengemisch im luftverdünnten Raume destillirt. Bei einem Druck von ca. 24 mm siedet die Hauptmenge desselben bei 90—95°. Es ist uns jedoch nicht möglich gewesen, daraus eine reine Verbindung abzuscheiden, bei der Analyse der einzelnen Fractionen wurden keine brauchbaren Zahlen erhalten, was auch z. Th. davon abhängen mag, dass diese Körper so leicht aus der Luft den Sauerstoff aufnehmen.

Bessere Resultate wurden mit dem Golddoppelsalze erhalten. Die salzsaure Lösung der im Vacuum destillirten Base giebt mit Platinchlorid keine Fällung, mit Goldchlorid erhält man hingegen sofort einen gelben Niederschlag, der zuweilen sich erst ölig ausscheidet,

nach kurzer Zeit jedoch krystallinisch erstarrt. Derselbe lässt sich aus sehr verdünnter Salzsäure umkrystallisiren, indem er zuerst schmilzt und sich dann langsam in der Siedehitze darin auflöst. Die nicht zu concentrirte salzsaure Lösung trübt sich beim Erkalten, und es scheiden sich nach einiger Zeit eigenthümlich verästelte Nadeln oder Blättchen von sattgelber Farbe ab, welche unter dem Mikroskop betrachtet sehr lebhaft an das von uns im vorigen Jahre[1]) beschriebene Goldsalz des Dihydroparvolins erinnern. Messbare Krystalle konnten wir jedoch nicht erhalten. Das so erhaltene Goldsalz schmilzt bei 100—101° und gab nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum, Zahlen, welche mit der Formel $C_{10}H_{18}NAuCl_4$ übereinstimmen.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{18}NAuCl_4$
C	24.27	24.48 pCt.
H	3,87	3.67 »
Au	40.10	40.02 »

Dieses Goldsalz ist mit dem von uns im vorigen Jahre, bei unserm vorläufigen Versuch, aus dem Methylpyrrol erhaltenen identisch und entspricht einer Base von der Formel:

$$C_{10}H_{17}N,$$

welche wahrscheinlich als Hauptproduct in dem bei 90—95° bei 24 mm Druck siedenden Basengemenge enthalten ist.

Aus den Mutterlaugen der eben beschriebenen Golddoppelverbindung wurde durch weitere Behandlung mit Goldchlorid eine weitere theilweise ölige Ausscheidung erhalten, die nicht näher untersucht wurde.

Die Base $C_{10}H_{17}N$ enthält, wie man sieht, eine Methylgruppe mehr als diejenige, welche aus dem Natriumsalz der Carbopyrrolsäure durch Einwirkung von Jodmethyl erhalten wurde[2]), und welcher die Formel:

$$C_9H_{15}N$$

zukommt. Wir glauben daher unter Hinweisung auf unsere damaligen Auseinandersetzungen annehmen zu dürfen, dass die aus dem *n*-Methylpyrrol stammende Base als *n*-Methyldihydroparvolin oder Pentamethyldihydropyridin ($C_5H_2(CH_3)_4NCH_3$) zu betrachten sei.

Wir sind jedoch bei den Versuchen, die neue Base nach der schönen Methode von Ladenburg zu reduciren, nicht so glücklich gewesen, wie im vorigen Jahre mit der nicht methylirten Verbindung. Bei Anwendung von Aethylalkohol wird die Base kaum angegriffen und auch mit Natrium und Amylalkohol konnten wir nur eine unvollständige Reduction erhalten. Das Reactionsproduct enthält immer namhafte Mengen des unveränderten Körpers, bräunt sich daher an

[1]) Diese Berichte XXI, 2858.
[2]) Loc. cit.

der Luft und hat keinen constanten Siedepunkt. Es siedet zwischen 160 und 175°, so dass man auch nicht annähernd den Siedepunkt der neuen Piperidinbase angeben kann. Bei der Analyse wurden Zahlen erhalten, welche zwischen den von den Formeln:

$$C_{10}H_{17}N \text{ und } C_{10}H_{21}N$$

verlangten in der Mitte liegen.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{17}N$	und $C_{10}H_{21}N$
C	78.47	79.47	77.42 pCt.
H	12.86	11.26	13.55 »

Durch Behandlung der unreinen Piperidinbase mit Jodmethyl erhält man, nach wiederholtem Krystallisiren aus Alkohol, das Jodid eines zusammengesetzten Ammoniums, welches bei 260° schmilzt und wohl sicher mit der von uns im vorigen Jahre erhaltenen Verbindung von der Formel:

$$C_9H_{18}N(CH_3)_2J$$

identisch ist, das wir aber nicht im analysenreinen Zustande erhalten konnten.

Padua, im Februar 1889. Chemisches Institut der Universität.

---

139. G. Ciamician und C. M. Zanetti: Ueber eine directe Synthese der Homologen des Pyrrols.

(Eingegangen am 13. März.)

Aus den in der vorhergehenden Mittheilung beschriebenen Versuchen geht hervor, dass die Methinwasserstoffe des Pyrrols sehr leicht durch Alkoholradicale ersetzt werden können. Im Anschlusse an diese Beobachtungen schien es uns wünschenswerth, eine ältere Angabe Liubawin's[1]) einer erneuten experimentellen Prüfung zu unterziehen, nach welcher beim Behandeln des Pyrrols mit Jodäthyl in Gegenwart von Kalium eine Flüssigkeit erhalten wird, welche einen wesentlich höheren Siedepunkt als das *n*-Aethylpyrrol besitzt, aber nahezu dieselbe Zusammensetzung aufweist. Nach dem eben besprochenen Verhalten des Pyrrols gegen Jodalkyle war es naheliegend, zu vermuthen, dass bei der Einwirkung des Jodäthyls auf Pyrrolkalium neben dem *n*-Aethylpyrrol auch die damit isomeren *c*-Aethylpyrrole gebildet werden. Die Versuche haben unsere Voraussicht

[1]) Diese Berichte II, 99.

durchaus bestätigt, und das Resultat derselben bleibt wesentlich dasselbe, ob man Jodäthyl auf das Pyrrolkalium einwirken lässt oder ob man ein Gemenge von Pyrrol und Jodäthyl mit Kalium behandelt.

Erhitzt man das Pyrrolkalium mit einem Ueberschusse von Jodäthyl am Rückflusskühler (etwa 30 g des ersteren mit 60 g Jodäthyl), so ist nach vierstündigem Sieden die Reaction beendet. Versetzt man nun den Kolbeninhalt mit Wasser und jagt einen Wasserdampfstrom durch die zum Sieden erhitzte Flüssigkeit, so geht mit den Wasserdämpfen ein Oel über, welches vom überschüssigen Jodäthyl getrennt und über Aetznatron getrocknet zum grössten Theile bei 130°—134° siedet, wovon aber die letzten Antheile erst zwischen 150° und 200° destilliren. Die flüchtigere Fraction besteht fast ausschliesslich aus dem schon bekannten *n*-Aethylpyrrol[1]), die höher siedenden Antheile enthalten dagegen wenigstens zwei verschiedene Substanzen, die sich leicht durch Kochen mit frisch geschmolzenem Kali trennen lassen. Digerirt man die zwischen 150°—200° siedende Fraction längere Zeit bei Siedehitze mit entwässertem, gepulvertem Aetzkali, bis letzteres nicht mehr angegriffen wird, so verbindet sich die siedende Flüssigkeit zum Theil mit dem Aetzkali, während eine kleinere Menge davon unverändert bleibt. Diese letztere lässt sich durch Destillation oder nach dem Erkalten durch Abgiessen von der Kaliumverbindung trennen, welche nach sorgfältigem Waschen mit Eiteläther mit Wasser zerlegt wird. Destillirt man die Flüssigkeit mit Wasserdämpfen, so erhält man ein Oel, welches alle Eigenschaften der höheren Pyrrole besitzt. Ueber Aetznatron getrocknet siedet dasselbe zwischen 150° bis 180°, doch scheint die grösste Menge davon zwischen 160—170° überzugehen. Diese Fraction gab bei der Analyse Zahlen, welche mit der Formel:

$$C_6H_9N$$

übereinstimmen.

	Gefunden		Ber. für C_6H_9N
C	75.64	75.73	75.79 pCt.
H	9.79	9.83	9.47 »

Die analysirte Fraction hat somit die Zusammensetzung eines Aethylpyrrols und wird, da die darin enthaltenen Pyrrole in Folge ihres Verhaltens gegen Kali nicht tertiäre Basen sein können, wahrscheinlich aus mehreren isomeren *c*-Aethylpyrrolen bestehen. Nach dem Siedepunkte zu urtheilen dürfte vielleicht auch das von Dennstedt und Zimmermann[2]) durch Einwirkung von Paraldehyd auf Pyrrol bei Gegenwart von Zinkchlorid erhaltene *c*-Aethylpyrrol darin enthalten sein.

---

[1]) Diese Berichte XI, 1810; IX, 935.

[2]) Diese Berichte XIX, 2189.

Die Synthese eines *c*-Aethylpyrrols aus Pyrrolkalium und Jodäthyl kann vielleicht durch die folgenden Gleichungen ausgedrückt werden:

I. $C_4H_4NK + C_2H_5J = HJ + C_4H_3(C_2H_5)NK$;

II. $C_4H_3(C_2H_5)NK + HJ = KJ + C_4H_3(C_2H_5)NH$.

Das oben erwähnte Oel, welches von Kali bei der Siedehitze nicht angegriffen wird, destillirt innerhalb fast desselben Temperaturunterschieds wie die oben besprochene Fraction. Wir haben den bei 165—175° siedenden Antheil analysirt und dabei Zahlen erhalten, welche auf die Formel eines Diäthylpyrrols ($C_8H_{13}N$) hinweisen.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{13}N$
C	77.76	78.05 pCt.
H	10.84	10.59 »

Diese Fraction enthält somit sicher ein diäthylirtes, tertiäres Pyrrol von der Formel:

$$C_4H_3(C_2H_5)NC_2H_5.$$

Die Pyrrole dieser Zusammensetzung haben ungefähr denselben Siedepunkt wie die entsprechenden *c*-Aethylpyrrole, da auch das *n*-Aethylpyrrol fast bei derselben Temperatur wie das Pyrrol siedet.

Zu ähnlichen Ergebnissen wie die eben beschriebenen führt, wie es scheint, auch die Untersuchung der Producte der Einwirkung des Propyljodids auf das Pyrrolkalium. Nach dem Gesagten ist das Verhalten des Pyrrolkaliums zu den Jodalkylen dem Verhalten desselben zu den Chloriden organischer Säuren vergleichbar. — Die Untersuchung wird von dem Einen von uns fortgesetzt werden.

Padua, im Februar 1889. Chemisches Institut der Universität.

---

140. Carlo Zatti: Ueber die Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf die *α*-Indolcarbonsäure.

(Eingegangen am 13. März.)

Zweck der im Nachstehenden beschriebenen Versuche war nachzusehen, ob man durch Erhitzen der *α*-Indolcarbonsäure mit Essigsäureanhydrid auf hohe Temperatur, unter Kohlensäureabspaltung, zu einem Acetylindol gelangen könnte. Bekanntlich hat vor geraumer Zeit v. Baeyer[1]), durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Indol, eine bei 182—183° schmelzende Acetylverbindung dieses Körpers

[1]) Diese Berichte XII, 1314.

erhalten, daneben aber auch die Bildung eines anderen, in Benzol löslicheren, bei 146° schmelzenden Körpers beobachtet, über dessen Zusammensetzung jedoch nichts bekannt ist. Die von mir aus der α-Indolcarbonsäure erhaltenen Acetylindole gleichen sehr den von v. Baeyer erhaltenen Verbindungen, haben jedoch einen etwas höheren Schmelzpunkt und scheinen deshalb damit nicht identisch zu sein.

β-Acetylindol, $C_6H_4 \langle \begin{matrix} CCOCH_3 \\ NH \end{matrix} \rangle CH$

Die zu diesen Versuchen angewendete α-Indolcarbonsäure wurde aus dem Methyketol nach der von Ciamician und mir [1]) vor kurzem beschriebenen Methode dargestellt. Das Verhalten der α-Indolcarbonsäure gegen Essigsäureanhydrid ist je nach der Temperatur verschieden, beim einfachen Kochen mit diesem Reagens erhält man eine Substanz, aus welcher das Iminanhydrid der α-Indolcarbonsäure dargestellt wurde [2]), beim Erhitzen auf 220° wird dagegen zum Theil Kohlensäure abgespalten und es entstehen, allerdings nur in geringer Menge, die hier zu beschreibenden Acetylindole. Die Hauptmenge der angewendeten α-Indolcarbonsäure wird jedoch auch in diesem Falle in eine amorphe Masse verwandelt, aus welcher sich durch Sublimation beträchtliche Mengen des erwähnten pyrocollähnlichen Iminanhydrids gewinnen lassen.

Die α-Indolcarbonsäure wurde mit der 10fachen Menge Essigsäureanhydrid in zugeschmolzenen Röhren während ca. 7 Stunden auf 220° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren entweicht Kohlensäure, und die darin enthaltene, dunkel gefärbte Flüssigkeit wird behufs Entfernung des überschüssigen Essigsäureanhydrids im luftverdünnten Raume auf dem Wasserbad destillirt. Der Rückstand wird mit viel siedendem Wasser wiederholt ausgelaugt und die erhaltene, stark nach Indol riechende Lösung mit kohlensaurem Natron neutralisirt. Beim Abkühlen scheidet sich eine von amorpher Materie durchsetzte, krystallinische Substanz ab, von der später die Rede sein wird. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, wodurch eine andere Substanz erhalten wird, die sich durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser und Benzol, mit Zuhülfenahme von Thierkohle, leicht reinigen lässt. Man erhält so kleine weisse Nädelchen, die bei 188—190° (corr.) schmelzen und die zur Analyse einmal zwischen Uhrgläsern sublimirt wurden.

Die dabei erhaltenen Zahlen führen zu der Formel eines Acetylindols: $C_8H_6N.COCH_3$.

[1]) Diese Berichte XXI, 1930.
[2]) Diese Berichte XXI, 1931.

	Gefunden		Ber. für $C_{10}H_9NO$
C	75.77	75.61	75.47 pCt.
H	6.10	5.82	5.66 »

Die so erhaltene Verbindung ist in kaltem Wasser und Benzol wenig, in der Wärme jedoch leicht löslich; sie sublimirt in farblosen Blättchen und unterscheidet sich, ausser durch ihren etwas höheren Schmelzpunkt, wie es scheint auch durch die Krystallform von dem gleich zusammengesetzten Baeyer'schen Acetylindol, weil dieses in abgestumpften Pyramiden sublimirt [1]). Obwohl sich die Verschiedenheit der beiden Verbindungen vor der Hand nicht mit vollständiger Sicherheit nachweisen lässt, halte ich ihre Identität für ziemlich unwahrscheinlich.

Das von mir erhaltene Acetylindol wird von siedender concentrirter Kalilösung nicht angegriffen, durch Kochen mit concentrirter Salzsäure wird hingegen Indol in Freiheit gesetzt. — Es giebt eine Pikrinsäureverbindung, welche durch Vermischen der Benzollösungen der beiden Körper als orangegelbe Fällung erhalten wird, die sich aus kochendem Benzol umkrystallisiren lässt. Die in kaltem Benzol wenig lösliche Pikrinsäureverbindung sintert bei 163° und schmilzt bei 183°; sie wird von Ammoniak schon in der Kälte zerlegt.

Das eben beschriebene, aus der α-Indolcarbonsäure erhaltene Acetylindol ist eine echte Ketonverbindung, da es mit Leichtigkeit in das entsprechende Oxim verwandelt werden kann.

Das β-Indolacetoxim [$C_8H_6N.C(NOH).CH_3$] wird erhalten durch Kochen des Acetylindols mit der nöthigen Menge von salzsaurem Hydroxylamin und kohlensaurem Natron in alkoholischer Lösung. Die durch Destillation des Alkohols concentrirte Lösung trübt sich auf Zusatz von Wasser und scheidet eine weisse krystallinische Substanz ab, die durch wiederholte Krystallisation aus siedendem Wasser in Form von weissen Nädelchen, welche bei 144—147° schmelzen, erhalten wird.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{10}N_2O$
N	16.28	16.09 pCt.

Das Acetylindol giebt auch eine Hydrazinverbindung, die sich als gelbe harzige Masse beim Erwärmen des Acetylindols mit einer verdünnten essigsauren Phenylhydrazinlösung ausscheidet.

Zur Bestimmung der Stellung der Acetylgruppe in dem neuen Acetylindol habe ich dasselbe mit schmelzendem Kali im bedeckten Silbertiegel oxydirt. — Aus der in verdünnter Schwefelsäure gelösten Schmelze erhält man durch Ausäthern eine in Benzol schwerlösliche Säure, welche durch Lösen in Essigester, Entfärben mit Thierkohle und Ausfällen der fast farblosen Lösung mit Petroläther gereinigt

[1]) Loc. cit.

wurde. Die so erhaltene Säure schmilzt unter Gasentwickelung bei 214° und ist mit der von Ciamician und mir [1]) im vergangenen Jahre durch Oxydation des Skatols erhaltenen β-Indolcarbonsäure identisch. Die Identität wurde durch den directen Vergleich mit einer Probe der aus dem Skatol gewonnenen Säure ausser Zweifel gestellt.

Durch diesen Versuch ist somit ausserordentlich wahrscheinlich gemacht, dass das bei 188—190° schmelzende Acetylindol die Acetylgruppe in der β-Stellung in dem Pyrrolring des Indols enthält. Da nun das v. Baeyer'sche Acetylindol bei 182—183° schmilzt und somit sehr wahrscheinlich von dem von mir erhaltenen verschieden ist, wird es bei der grossen Aehnlichkeit der beiden Verbindungen wohl anzunehmen sein, dass in der bei 182—183° schmelzenden Acetylverbindung das α-Acetylindol vorliege.

β-n-Diacetylindol, $C_6H_4\langle\begin{matrix}CCOCH_3\\ \diagup\!\!\diagdown CH\\ NCOCH_3\end{matrix}$

Die oben erwähnte, in Wasser schwerlösliche Substanz, welche beim Auslaugen des rohen Reactionsproducts aus der heissen wässerigen Lösung beim Abkühlen sich ausscheidet, wurde zunächst durch Krystallisiren aus siedendem Benzol gereinigt. Beim Abkühlen der Benzollösung scheiden sich, wenn dieselbe nicht zu concentrirt ist, in geringer Menge die kleinen farblosen Nadeln des schon beschriebenen bei 188—190° schmelzenden Acetylindols ab und die davon abfiltrirte Flüssigkeit enthält eine neue in Benzol löslichere Verbindung, die durch Fällen mit Petroläther aus der concentrirten Benzollösung gewonnen wird. Wiederholt man einige Male diese Operation, so gelingt es, den neuen Körper von dem Acetylindol gänzlich zu befreien und man erhält ihn in Form eines weissen, krystallinischen Pulvers, welches schliesslich zwischen Uhrgläsern sublimirt, bei 147—150° schmilzt.

Die neue Verbindung hat die Zusammensetzung eines Diacetylindols, wie dies aus den folgenden Analysen hervorgeht.

	Gefunden		Ber. für $C_{12}H_{11}NO_2$
C	71.86	71.69	71.64 pCt.
H	5.83	5.81	5.47 »

Sie ist in Wasser auch bei Siedehitze nur wenig, in siedendem Benzol leicht löslich und scheidet sich aus beiden Lösungsmitteln beim Abkühlen in Blättchen ab. Sie ist unzersetzt flüchtig und sublimirt in Nädelchen. Die Constitution des so erhaltenen Acetylindols lässt sich leicht durch sein Verhalten gegen die ätzenden und kohlensauren Alkalien feststellen. Durch Kochen mit einer Lösung von Aetzkali

[1]) Diese Berichte XXI, 1933.

oder auch von kohlensaurem Natron erhält man daraus das schon beschriebene β-Acetylindol, welches am Schmelzpunkt und durch die folgende Stickstoffbestimmung als solches leicht erkannt wurde.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_9NO$
N	9.07	8.80 pCt.

Es ist daher wohl ausserordentlich wahrscheinlich, dass die abgespaltene Acetylgruppe nicht an Kohlenstoff gebunden war, sondern den Iminwasserstoff des β-Acetylindols ersetzte.

Aus der vorliegenden Untersuchung geht somit hervor, dass die α-Indolcarbonsäure durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid bei 220° kleine Mengen des β-Acetylindols und des β-n-Diacetylindols liefert. Diese Verbindungen werden wahrscheinlich aus den zunächst sich bildenden entsprechenden Carbonsäuren durch Kohlensäureabspaltung hervorgehen.

Zum Schlusse möchte ich noch bemerken, dass die bei 146° schmelzende Verbindung, die v. Baeyer bei der Acetylirung des Indols erhalten hat, möglicherweise das α-n-Diacetylindol sein könnte.

Padua, den 3. Februar 1889.

Laboratorium des Prof. G. Ciamician.

---

141. O. Hesse: Zur Kenntniss der Cocabasen.

(Eingegangen am 19. Februar.)

Der Umstand, dass vor zwei Jahren in der pharmaceutischen Literatur eine ziemlich unklare Discussion über amorphes Cocaïn entstand, bewog mich damals, meine Beobachtungen über diesen Gegenstand in der Pharmaceutischen Zeitung, 1887, S. 407 u. 668 mitzutheilen, jedoch mit dem ausdrücklichen Vorbehalt meiner weiteren Untersuchung der nur sehr kurz beschriebenen Basen Cocamin und Hygrin.

Ohne das Endresultat dieser Untersuchung abzuwarten, hat jedoch Liebermann[1]) inzwischen eine solche über Isatropylcocaïn bekannt gegeben, das in der Hauptsache eben nichts anderes ist, als das 1886 von mir entdeckte Cocamin; aber ich habe geglaubt, meine Untersuchung, die bezüglich des Cocamins beim Erscheinen jener Publication bis auf Unwesentliches schon ausgeführt vorlag, fortzusetzen,

[1]) Diese Berichte XXI, 2342.

insbesondere, als die zu meiner Untersuchung dienenden Rohbasen nicht der Behandlung mit Kaliumpermanganat unterworfen worden waren, wie das Material, mit welchem Liebermann arbeitete. Da jedoch durch Frankfeld[1]) neuerdings mein Untersuchungsgebiet berührt wurde, so erlaube ich mir, um weiteren Collisionen vorzubeugen, hier über den gegenwärtigen Stand meiner Untersuchung zu berichten.

Ich bemerke zunächst, dass wir gegenwärtig im Handel zwei Sorten von Cocablättern antreffen. Die eine Sorte stammt von Erythroxylon Coca ab; dieselbe wurde früher von Erdmann und Lossen untersucht und diente auch anfänglich ausschliesslich zur Bereitung des Cocaïns. Später kam eine zweite Sorte in den Handel, die von einer auf Jamaica und St. Lucia wachsenden Erythroxylonart abstammt, welche letztere, wohl mit Unrecht, als eine Varietät der bekannten Cocapflanze, als Erythroxylon Coca var. nova-granatense angesehen wird. Diese letztere Coca diente bisher hauptsächlich in Norddeutschland zur Bereitung von Cocaïn.

Das Cocamin wurde von mir aus der letzteren Coca gewonnen, und zwar aus einer solchen, die hauptsächlich (gegen 0.6 pCt.) dieses Alkaloïd enthielt. Bei der Behandlung der betreffenden Rohbasen mit Petroläther blieb ein gewisser Theil Cocamin ungelöst zurück; durch wiederholtes Auflösen in verdünnter Essigsäure und Fällen mit Ammoniak, konnte es bald analysenrein erhalten werden. Die in folgender Zusammenstellung der erhaltenen Resultate mit A bezeichnete Base war aus verdünnter Lösung gefällt, durchaus krystallinisch, I) gegen 2 Monate lang bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator getrocknet, II) 3 Tage lang bei 53° im Exsiccator getrocknet. B bedeutet das bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator getrocknete Chlorhydrat.

	A		B
	I.	II.	
C	67.46	67.43	59.71 pCt.
H	6.99	7.09	6.81 »
N	4.33	—	— »

Die für A und B erhaltenen Resultate stimmen nun gut zu der Formel $C_{17}H_{21}NO_4$ resp. $C_{17}H_{21}NO_{41},HCl$, wovon die erstere 67.33 C, 6.93 H und 4.62 N, die andere 60.09 C und 6.47 H verlangt, sodass ich glaubte, das Cocamin sei nach $C_{17}H_{21}NO_4$ zusammengesetzt, zumal, als auch die Platinbestimmungen in dem betreffenden Platinsalze Resultate lieferten, welche damit im Einklang waren. Eine nachträgliche Chlorbestimmung ergab jedoch für das Chlorhydrat nur 9.11 ptC. Cl. Dieses mir unerklärliche Resultat bestimmte mich, zunächst die

[1]) Diese Berichte XXII, 133.

betreffenden Zersetzungsproducte genau zu ermitteln, wobei sich ergab, dass das Cocamin die Formel $C_{19}H_{23}NO_4$ habe und daher A nach $C_{19}H_{23}NO_4 + \frac{1}{2}H_2O$, B nach $C_{19}H_{23}NO_4, HCl + H_2O$ zusammengesetzt ist:

	$C_{19}H_{23}NO_4 + \frac{1}{2}H_2O$	Gefunden (Mittel)	$C_{19}H_{23}NO_4, HCl + H_2O$	Gefunden
C	67.48	67.45	59.45	59.71 pCt.
H	7.10	7.04	6.78	6.81 »
N	4.14	4.33	3.65	— »
Cl	—	—	9.25	9.11 »

Die Versuche der Wasserbestimmung bei A, der reinen Base, hatten keinen Erfolg; beim Erhitzen auf 90—95°, wobei die Masse geschmolzen war, fand kein Verlust statt. Erst als die Temperatur auf 120° gesteigert wurde, trat ein Verlust ein, der dem berechneten Werthe für $\frac{1}{2}$ H_2O ziemlich nahe kam. Allein die Untersuchung des Trockenrückstandes ergab, dass ausser Wasser auch etwas Methylalkohol entwichen sein musste. Beim anhaltenden Erhitzen auf 120° trat endlich der Punkt ein, von welchem ab die Zersetzung der Base rasch von statten ging. Dabei machte sich mehr und mehr ein erfrischender Geruch bemerklich, der lebhaft an den des Ol. violar. spirit. erinnerte. Wahrscheinlich bildete sich dabei der Methylester der unten näher erörterten Cocasäure.

Noch leichter, als die Base selbst, zersetzt sich das Chlorhydrat. Schon bei 100° entweicht ausser 1 Molekül Wasser eine gewisse Menge Chlormethyl; wird es einige Stunden auf 120° erhitzt, so enthält dann der Rückstand nur noch Spuren von Chlor. Im wesentlichen erfolgt die Zersetzung des Chlorhydrats in dem Sinne: $C_{19}H_{23}NO_4, HCl + H_2O = C_{18}H_{21}NO_4 + CH_3Cl + H_2O$.

Als Rückstand bleibt demnach $C_{18}H_{21}NO_4$, d. i. Cocamylecgonin, das indess, in Folge einer Nebenreaction, noch kleine Mengen Cocasäure enthält.

Eine ähnliche Reaction findet statt, wenn die wässrige Lösung des Chlorhydrats längere Zeit am Rückflusskühler gekocht wird; nur entweicht dabei das Methyl hauptsächlich in Form von Methylalkohol. Setzt man zur Lösung des Chlorhydrat etwas Salzsäure, so wird dadurch die Reaction nicht nur beschleunigt, sondern auch das zunächst entstehende Cocamylecgonin, welches sich beim Erkalten der Lösung als ein farbloses oder nur schwach gelb gefärbtes Oel abscheidet, sogleich weiter in Ecgonin und Cocasäure gespalten:

$$C_{18}H_{21}NO_4 + H_2O = C_9H_{15}NO_3 + C_9H_8O_2.$$

Ich habe die hierbei sich bildende Säure »Cocasäure« genannt, weil dieselbe für die Coca charakteristisch ist. Zur Reinigung dieser

Säure wurde das Rohproduct mit Kalkhydrat und etwas Wasser gekocht, wobei cocasaurer Kalk in Lösung blieb. Salzsäure erzeugte dann in der verdünnten Lösung einen krystallinischen Niederschlag, welcher, in kochendem Eisessig gelöst, kleine farblose, bei 266° schmelzende Blättchen gab. In Aether ist die Cocasäure schwer löslich, in heissem Alkohol löst sie sich dagegen ziemlich leicht und krystallisirt daraus beim Erkalten in Nadeln. Die Formel der Cocasäure ist, wie oben schon angedeutet, $C_9H_8O_2$ (gefunden 72.61 pCt. Kohlenstoff und 5.52 pCt. Wasserstoff, berechnet 72.97 pCt. Kohlenstoff und 5.40 pCt. Wasserstoff). Das Bleisalz dieser Säure krystallisirt in kleinen Nadeln und ist nach $(C_9H_7O_2)_2Pb + H_2O$ zusammengesetzt.

	Berechnet	Gefunden
Pb	39.88	39.9 pCt.
H_2O	3.46	3.1 »

Die Cocasäure ist nun, wie die weitere Untersuchung ergeben hat, nichts anderes, als die inzwischen von Liebermann beschriebene γ-Isatropasäure, deren Schmelzpunkt von diesem Chemiker jedoch irrthümlich zu hoch angegeben wurde.[1])

In dem bei der Behandlung der Rohsäure mit Kalkhydrat erhaltenen Rückstand war noch das Kalksalz einer Säure enthalten, die in sich Aether leicht löst und daraus in langgestreckten, grad abgestumpften, platten Prismen krystallisirt. Ihre Menge war viel zu gering, als dass davon eine Analyse ausgeführt werden konnte.

Nach Entfernung dieser Säuren blieb beim Verdunsten der salzsauren Lösung Ecgoninchlorhydrat zurück, das leicht als solches erkannt werden konnte. Dasselbe schmolz bei 234—238°, wobei heftiges Aufschäumen der Masse stattfand. Liebermann giebt den Schmelzpunkt des salzsauren Ecgonins zu 246° an; indess ist bis zu dieser Temperatur das Alkaloid längst zersetzt. Diese Zersetzung beginnt schon weit unter 234°, bei etwa 200° und ist deren Eintritt daran erkenntlich, dass die Krystalle des Salzes unter Knistern zerspringen. Bei der Analyse des Salzes wurden 48.19 pCt. Kohlenstoff, 7.26 pCt. Wasserstoff und 15.95 pCt. Chlor gefunden, während nach der Formel $C_9H_{15}NO_3, HCl$ 48.54 pCt. Kohlenstoff, 7.19 pCt. Wasserstoff und 15.95 pCt. Chlor verlangt werden. Das Platinsalz, welches in verschiedenen Formen (Blättchen, Prismen und körnige Krystalle)

[1]) Den Schmelzpunkt der Cocasäure und der anderen hier erwähnten Substanzen habe ich mit Hülfe des Roth'schen Apparates (diese Berichte XIX, 1970) und eines Thermometers ermittelt, das vorher auf seine Genauigkeit geprüft wurde. Zu letzterem Zwecke diente ein im Hauptaichamt in Stuttgart befindliches und aus der physikalisch-technischen Reichsanstalt in Charlottenburg stammendes Normalthermometer.

erhältlich war, gab 25.26 pCt. Platin (für $(C_9H_{15}NO_3)_2, PtCl_6H_2$ berechnet 24.93 pCt. Platin).

Hinsichtlich des Cocamins schreibt mir Hr. Prof. Stockman (dat. 19. Mai 1888), dass dieses Alkaloïd auf den Organismus ähnlich wirkt, wie Cocaïn, nur etwas schwächer, sodass es in grösseren Dosen gegeben werden müsse; seine anästhetische Wirkung sei ganz besonders schwach. Versuche, die ich an mir selbst ausführte, bestätigen Stockman's Beobachtungen, und ich glaube heute namentlich hervorheben zu sollen, dass ich an dem Cocamin keinerlei giftige Wirkungen bemerken konnte. Dieses Resultat ist um so bemerkenswerther, als das sogenannte γ-Isatropylcocaïn nach Liebreich keineswegs dem Cocaïn ähnlich wirkt, sondern wie ein Herzgift. Eine Erklärung für diese Differenz der Beobachtungen dürfte sich vielleicht in dem Folgenden ergeben.

Es wurde versucht, aus den in Petroläther übergegangenen Rohbasen (s. oben), nachdem aus denselben das Cocaïn abgeschieden war, das Cocamin zu gewinnen, jedoch ohne Erfolg. Erst nachdem die Masse in verdünnter schwefelsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat behandelt worden war, bis letzteres nicht mehr reducirt wurde, liess sich durch fractionirtes Fällen ein Präparat gewinnen, welches beim Kochen mit verdünnter Salzsäure ausser Chlormethyl im wesentlichen Ecgonin und Cocasäure gab. Daneben bildete sich in geringer Menge ein bräunlich gelbes Oel, welches der Einwirkung der kochenden Salzsäure kräftigen Widerstand entgegen setzte. Die gleiche Beobachtung liess sich an einer von Hrn. Prof. Stockman mir gütigst übersandten Probe von Isatropylcocaïn machen.

Wird die Rohbase, wie sie durch fractionirte Fällung erhalten, in Aether gelöst und diese Lösung verdunstet, so hinterbleibt eine syrupöse Masse als Rückstand, die längere Zeit einer Temperatur von 60° ausgesetzt, sich dann nicht mehr vollständig in verdünnten Säuren löst. Dagegen löst sich das in Säuren Unlösliche in verdünntem Ammoniak, in welcher Lösung alsdann Chlorbaryum sowohl, wie verdünnte Säuren weisse flockige Niederschläge erzeugen, die im ersteren Falle aus der Barytverbindung einer neuen Substanz, im anderen aus letzterer selbst bestehen. Diese Substanz lässt sich durch Auflösen in Ammoniak und fractionirtes Fällen mit Salzsäure leicht reinigen. Nach dem Trocknen an der Luft lässt sie sich zu einem gelblichweissen Pulver zerreiben, welches gegen 120° schmilzt, sich leicht in Aether, Ammoniak oder Natronlauge löst, nicht in verdünnten Säuren. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure spaltet diese Substanz kein Methyl ab, beim Kochen mit verdünnter Säure schmilzt es zunächst zu einem gelblichen Oel und wird erst nach längerer Zeit vollständig zersetzt, wobei Ecgonin und eine noch nicht näher untersuchte Säure

entstehen. Die Zusammensetzung dieser Substanz entspricht der Formel $C_{18}H_{19}NO_4$:

	Berechnet	Gefunden	
C	69.01	69.43	69.42 pCt.
H	6.07	6.23	6.12 »

Fragliche Säure dürfte daher 2 Atome Wasserstoff weniger enthalten, als die Cocasäure und zu derselben in demselben Verhältniss stehen, wie die Acrylsäure zur Propionsäure; ich nenne daher diese Säure Cocrylsäure, die vorerwähnte Substanz Cocrylecgonin und das methylirte Cocrylecgonin, welches dem Cocamin entsprechen würde, Cocrylamin. Das bei der Zersetzung des sogenannten Isatropylcocaïns mit Salzsäure beobachtete bräunlichgelbe Oel dürfte nun in der Hauptsache nichts anderes sein, als Cocrylecgonin und seine Entstehung nur einem Gehalte desselben an Cocrylamin verdanken. Letzteres ist wohl auch die Ursache, dass die von Liebermann aus den Rohbasen erhaltene Substanz giftige Wirkung äusserte.

In der Lösung, aus welcher das Rohcocamin durch fractionirtes Fällen mit Ammoniak abgeschieden wurde, blieben noch Substanzen, welche derselben mit Petroläther entzogen werden konnten und hieraus als ein ziemlich flüssiges Oel erhältlich waren, das sich leicht in verdünnter Salzsäure löste. Platinchlorid erzeugte darin einen blassgelben Niederschlag, der nach dem Trocknen bei 110° 19.44 pCt. Platin enthielt. Die letzte Fraction ergab nur 18.22 pCt. Platin; es lag somit ein Gemenge vor.

Dieses Gemenge wurde nun ohne weiteres mit verdünnter Salzsäure gekocht und dabei einerseits etwas Ecgonin (als Chlorhydrat abgeschieden), eine ölige, nicht flüchtige Base und etwas Hygrin gewonnen, welch' letztere durch Baryt abgeschieden und mit Aether ausgeschüttelt werden konnten, andernseits eine kleine, anscheinend der des Ecgonins entsprechende Menge Cocasäure, sehr viel Zimmtsäure[1]) und etwas Benzoësäure. Die Zimmtsäure wurde in Form von Kalksalz abgeschieden, welches in kleinen, in kaltem Wasser schwer löslichen Nadeln krystallisirte und der Formel $(C_9H_7O_2)_2Ca + 3H_2O$ entsprechend zusammengesetzt gefunden wurde.

	Berechnet	Gefunden
Ca	10.31	10.52 pCt.
$3H_2O$	13.92	14.20 »

Der Schmelzpunkt der Säure wurde zu 131° gefunden, also etwas niedriger, als ihn Kraut, Liebermann und Frankfeld beobachtet haben. Mit Kaliumpermanganat bildete die Säure Bitter-

[1]) Das Auftreten von Zimmtsäure unter den Zersetzungsproducten der Cocabasen wurde von mir längst vor dem Erscheinen der betreffenden Publication Frankfeld's constatirt.

mandelöl. In Betreff der für Benzoësäure angesprochenen Säure mag angeführt werden, dass dieselbe den Schmelzpunkt von 121° zeigte und die für die genannte Säure charakteristischen Reactionen gab.

Diese Beobachtungen lassen deutlich erkennen, dass in dem fraglichen Oel kein Cinnamylcocaïn vorlag. Für das Hygrin selbst wurde früher aus dem betreffenden Platinsalze die Formel $C_{12}H_{13}N$ abgeleitet, dasselbe als ein Trimethylchinolin angesprochen und mit methylirtem Piperidin verglichen; auf diesen Punkt werde ich später zurückkommen.

Was nun die Basen der echten Coca betrifft, so liess sich aus dem Gemenge nach Beseitigung des Cocaïns zunächst eine Fraction gewinnen, welche dieselbe procentische Zusammensetzung, wie das Cocamin hatte, aber sich davon durch seine Löslichkeit in Petroläther und Anderem unterschied. Ich nannte diese Substanz Cocaïdin. Beim Zersetzen desselben mit verdünnter Salzsäure stellte sich indess heraus, dass sich eine nicht unerhebliche Menge Cocasäure neben andern Säuren und einem durch Salzsäure schwer zersetzbaren Oel bildet, sodass das Cocaïdin ein Gemenge ist, auf dessen weitere Untersuchung ich jedoch wegen Mangel an Material verzichten muss. Aus den Lösungen, aus welchen dieses Gemenge durch Ammoniak abgeschieden war, konnten in gleicher Art, wie oben angegeben, ölige Basen abgeschieden werden, die beim Kochen mit verdünnter Salzsäure sich verhielten wie die bei der andern Coca erhaltenen, mit dem Unterschied jedoch, dass die Hauptmenge der Säuren hier aus Benzoësäure bestand.

Aus meiner Untersuchung glaube ich nun den Schluss ziehen zu können, dass die »amorphen Basen« aus der echten Coca hauptsächlich aus der Benzoylverbindung einer öligen nicht flüchtigen Base und etwas Cocamin bestehen, dagegen die aus der andern Coca, der sogenannten Truxillo, im wesentlichen aus Cocamin und der Cinnamylverbindung jener öligen Base und dass das Cocamin in beiden Fällen von einer um 2 Atome Wasserstoff ärmeren Base, von Cocrylamin, begleitet werde. In beiden Fällen liefern die amorphen Basen etwas Hygrin; ob aber dasselbe als solches darin enthalten ist oder erst aus einem Bestandtheil derselben entsteht, habe ich noch nicht entscheiden können.

142. C. Liebermann: Zur Geschichte der Cocabasen.

(Eingegangen am 13. März.)

In der vorstehenden Mittheilung beschwert sich O. Hesse darüber, dass ich die Beendigung seiner Untersuchungen über Cocamin, Cocaïdin und Hygrin (Pharm. Zeitschr. 1887, S. 407 und 668) nicht abgewartet, vielmehr meine Versuche über Nebenalkaloïde des Cocaïns [1]) vorher veröffentlicht habe. Mit Bezug hierauf möchte ich zunächst wiederholen, was ich bereits in der erwähnten Abhandlung angeführt habe, dass mir in der That Hesse's Versuche in Folge ihrer Veröffentlichung in der von mir sonst nicht gelesenen »Pharmazeutischen Zeitung« erst bekannt wurden, als meine Untersuchung fast abgeschlossen vorlag; dass ich aber auch dann noch meine Arbeit einfach unveröffentlicht gelassen haben würde, wenn sich mir nicht beim Vergleich von Hesse's und meinen Befunden nur zwei Möglichkeiten ergeben hätten: entweder, dass die von Hesse untersuchten Nebenalkaloïde Cocamin und Cocaïdin trotz mancher äusserlicher Aehnlichkeit von den meinigen ganz verschieden, oder dass Hesse's Untersuchungsresultate ganz unrichtig seien. Während nämlich Hesse aus der Analyse der Basen, der salzsauren und Platindoppelsalze sowohl für sein Cocaïdin wie für sein Cocamin die Formel $C_{17}H_{21}NO_4$ ableitete und beide Verbindungen für isomer mit Cocaïn erklärte, fand ich für mein Isatropylcocaïn die ganz abweichende Formel $C_{19}H_{23}NO_4$, die ich nicht allein aus der Analyse der Base und der Salze, sondern auch aus seiner völlig glatten Zerlegung in Ecgonin, Methylalkohol und zwei neue (γ- und δ-) Isatropasäuren aufs Sicherste begründen konnte. Hesse dagegen hatte bei der Zersetzung seines Cocamins nur eine Säure beobachtet, die zwar wie Benzoësäure krystallisirte aber ihm mit dieser nicht identisch schien [2]) und eine wasserlösliche Base, die »kein Ecgonin zu sein schien«. Falls nun Hesse's Alkaloïde von den meinigen verschieden waren, konnte ihm meine Veröffentlichung nur angenehm sein; im anderen Fall, an welchen ich damals bei Hesse's autoritativer Stellung in der Alkaloïdliteratur nicht recht glauben mochte, der sich aber durch Hesse's jetzige Erklärung, dass sein Cocamin im Wesentlichen nichts Anderes als mein Isatropylcocaïn sei, als der einzig zulässige erweist, war ich aber im Interesse der Sache nicht allein berechtigt, sondern geradezu verpflichtet, meine abweichenden Resultate mitzutheilen, um einer Verwirrung auf diesem

---

[1]) Diese Berichte XXI, 2342.

[2]) Die γ- und δ-Isatropasäuren lassen sich mit Benzoësäure kaum verwechseln; so sind sie z. B. in Wasser ganz unlöslich, damit nicht flüchtig, geruchlos und schmelzen bei 274° resp. 206°.

Gebiete vorzubeugen. Dass ich Hesse's Gebiet später von Neuem dadurch berührt hätte, dass ich die Spaltsäuren theils selber bearbeitete, theils in meinem Laboratorium bearbeiten liess, kann ich Hesse darum nicht zugeben, weil Hesse ja nicht eine einzige derselben bearbeitet oder auch nur dargestellt hat und weil ich diese Säuren, die ja erst durch meine und Giesel's [1]) technische Verarbeitung der Nebenalkaloïde in dem zur Untersuchung erforderlichen Maassstabe verfügbar und von Interesse geworden sind, wohl eher als mein Gebiet zu betrachten berechtigt bin.

Was nun Hesse's vorstehende Arbeit anbetrifft, so kann es mir ja nur recht sein, wenn er meine Befunde bestätigt; dass aber die von mir aufgestellten Formeln und Schlussfolgerungen, wie Hesse anzunehmen scheint, auch ohne Benutzung meiner Resultate, sich aus seinen Arbeiten direct ergeben sollten, muss ich durchaus bestreiten.

Auch aus seinen jetzigen Analysen der Base kann Hesse nämlich nicht meine, sondern nur seine frühere Formel ableiten, weil er auch jetzt noch seine früheren, um fast 2 pCt. im Kohlenstoff zu niedrigen Zahlen findet. Nur nimmt er jetzt statt seiner früheren Formel $C_{17}H_{21}NO_4$ meine Formel $C_{19}H_{23}NO_4$ und zum Ausgleich der gefundenen Differenz einen Gehalt der Base von $^1/_2$ Molecül Wasser an. Die Annahme dieses halben Moleküls Wasser ist aber ganz willkührlich, da, wie Hesse selbst sagt, die Versuche der Wasserbestimmung keinen Erfolg hatten und auch der bei 120° eintretende ungefähr entsprechende Gewichtsverlust nicht allein von Wasser sondern auch von Methylalkohol und anderen Zersetzungsproducten herrührte.

Noch viel weniger ist Hesse, ohne Zugrundelegung meiner Resultate, in der Lage, aus seiner Analyse des salzsauren Salzes statt seiner früheren jetzt die Formel $C_{19}H_{23}NO_4 . HCl + H_2O$ abzuleiten, da er hier, wegen noch lebhafterer Zersetzung beim Trocknen, seinen eigenen Angaben nach den Wassergehalt erst recht nicht bestimmen und demnach auch nicht in Abzug bringen konnte.

Auch aus dem Spaltungsproduct, dem Cocamylecgonin ($C_{18}H_{21}NO_4$), welchem Hesse diese Formel giebt, sonderbarerweise ohne es analysirt zu haben, »welches sich als farbloses Oel abscheiden würde«, wenn es sich nicht sogleich weiter zersetzte, würde wohl Hesse kaum im Stande gewesen sein, die richtige Formel $C_{19}H_{23}NO_4$ für sein Cocamin abzuleiten.

Die Spaltproducte Ecgonin und Isatropasäure findet Hesse jetzt zwar, entgegen seinen früheren Angaben, richtig, ob er indessen aus seiner einen Kohlenwasserstoffbestimmung der Säure und Bleibestim-

[1]) Diese Berichte XXI, 3196.

mung ihres Bleisalzes wirklich schon in der Lage gewesen wäre, selbstständig die Natur dieser Säure zu entwickeln, will ich nicht untersuchen.

Dagegen fühlt sich Hesse berechtigt, meiner so entstehenden Isatropasäure jetzt den Namen »Cocasäure« zu geben. Allerdings glaubt er dafür auch den von mir angegebenen Schmelzpunkt 274° der γ-Isatropasäure rectificiren zu können, indem er ihn mittelst eines »Roth'schen Schmelzpunktapparates und eines von der physikalisch-technischen Reichsanstalt in Charlottenburg bezogenen geaichten Thermometers« untersucht und bei 266° findet. Ich kann aber Hrn. Hesse versichern, dass, falls er nur seine Säure durch mehrfache Ueberführung in ihr Baryumsalz und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol genügend gereinigt hätte, er auch den von mir stets beobachteten Schmelzpunkt 274° gefunden haben würde. Ich muss daher für meine Säure den Namen Cocasäure, so hübsch er auch an sich ist, entschieden zurückweisen.

Sein früheres »Cocaïdin« erkennt jetzt Hesse selbst als Gemenge an; auffallend bleibt nur, dass diese Base jetzt mit derselben Sicherheit »Cocasäure« wie früher[1]) Benzoësäure abspaltet. Aehnliche, meist noch garnicht isolirte, Gemische, wenn nicht bloss Namen, sind wohl die Substanzen, welche Hesse jetzt als Cocrylecgonin, Cocrylsäure, Benzoyl- und Cinnamylhygrin bezeichnet. Seine auf die vermuthete Verunreinigung mit Letzteren begründete Ansicht über die Ursache der Giftigkeit meines Isatropylcocaïns verstehe ich nicht ganz, und kann nur wiederholen, dass mein Isatropylcocaïn rein war. Bezüglich seiner Giftigkeit wird Hr. Prof. Liebreich demnächst Ausführlicheres mittheilen.

Ueber das auch von Hesse untersuchte Hygrin werde ich in der folgenden Arbeit nähere Mittheilung machen.

Bei dieser Gelegenheit muss ich mich noch gegen eine Bemerkung wenden, welche Einhorn[2]) zur Geschichte der Cocabasen im vorletzten Heft dieser Berichte macht.

Nachdem er die Abhandlung von Giesel und mir citirt hat, sagt Einhorn bezüglich derselben:

»Diese Beobachtung«, (der Spaltung der amorphen Cocanebenbasen in Säuren und Ecgonin), welche in der Technik schon seit längerer Zeit bekannt war und bisher geheim gehalten worden ist, hat die Firma C. F. Böhringer in Waldhof bei Mannheim seiner Zeit veranlasst, die Nebenalkaloïde in einer von der Liebermann-Giesel'schen Methode nur in sofern abweichenden Weise zu zersetzen ...«

---

[1]) Pharmaceutische Zeitung 1877, 669.

[2]) Diese Berichte XXII, 399.

Einhorn hätte zunächst statt der Abhandlung von Giesel und mir (diese Berichte XXI, 3196) meine, um fast drei Monate früher veröffentlichte Untersuchung (diese Berichte XXI, 2342) citiren müssen, in der die Spaltung der Cocanebenalkaloïde ausführlich beschrieben ist. Dass damals diese Beobachtung, wie Einhorn behauptet, in der Technik bekannt war, möchte ich doch so ohne Widerspruch nicht hinnehmen. Dagegen spricht z. B. auch, dass Hesse trotz seiner nahen Beziehung zur Cocaïntechnik diese Spaltung, wie oben gezeigt, noch nicht kannte. Ebensowenig kannte man sie vor meiner Untersuchung in der Braunschweiger Chininfabrik, welche doch grosse Mengen Cocaïn aus Blättern gewinnt. Desgleichen war sie allen Cocaïnfabrikanten, mit denen ich darüber zu sprechen Gelegenheit hatte, neu. Kleine Mengen Ecgonin, welche man als Nebenproducte bei der Cocaïndarstellung längst beobachtet hatte, schrieb man einer beiläufigen Zersetzung des Cocaïns selbst zu. Wie weit die Firma C. F. Böhringer und Söhne, worauf es hier ankommt, die glatte Spaltung der Nebenalkaloïde zu Ecgonin kannte, kann ich, da sie ihre Kenntniss geheim hielt, natürlich unmöglich wissen. Wie dem aber auch sei, so erscheint es mir doch völlig unberechtigt, dass für Diejenigen, welche ihre Beobachtungen aus geschäftlichen Gründen geheim halten, nachträglich Prioritätsansprüche gegen Diejenigen geltend gemacht werden, welche die Resultate selbstständiger wissenschaftlicher Forschungen durch deren Veröffentlichung allgemein nutzbar machen.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

---

143. C. Liebermann: Ueber Hygrin.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Mit dem aus Cocablättern dargestellten Hygrin erhielt ich bei einigen orientirenden Vorversuchen von denen Hesse's[1]) gleichfalls so abweichende Resultate, dass ich mich auch hier zur Weiterverfolgung des Gegenstandes veranlasst sah. Ich war dazu um so mehr in der Lage, als eine der Hauptschwierigkeiten der Hygrinuntersuchung, welche in der geringen Menge besteht, in der die flüssigen Basen in den Cocablättern auftreten, und die Hesse veranlasste, mit der unzureichenden Menge von »wenigen Grammen« zu arbeiten, für mich dadurch einigermassen gehoben war, dass mein Freund Dr. Giesel

[1]) Pharmaceutische Zeitung 1887, 669.

mir etwa ½ kg Rohhygrin zur Verfügung stellte, das er aus Cocablättern nach dem, nur wenig modificirten, Verfahren von Lossen[1]) dargestellt hatte.

Hesse hat für das Hygrin die Formel $C_{12}H_{13}N$ aufgestellt, und dasselbe als Trimethylchinolin angesprochen. Ich kam, wie aus dem Folgenden ersichtlich, zu ganz abweichenden Resultaten, indem ich in dem Hygrin ein Gemenge sauerstoffhaltiger Basen erkannte. Immerhin bleibt es möglich, dass Hesse thatsächlich eine specielle und zwar andere Base als ich in Händen hatte. Grade zur Aufklärung hierüber dürfte die folgende Mittheilung auch bereits in ihrem gegenwärtigen noch etwas unfertigen Zustande dienen können.

Das mir übergebene Hygrinrohmaterial stellte eine tief dunkel gefärbte ölige Flüssigkeit von piperidin-nicotinartigem Geruch dar, welche stark alkalisch reagirte und in Wasser fast vollständig löslich war. Unter gewöhnlichem Druck destillirt zersetzte sie sich theilweise unter Bildung kleiner Mengen von in Wasser und Salzsäure unlöslichen Spaltungsproducten. Mit Wasserdämpfen liess sie sich theilweise übertreiben, doch konnte ich mit dieser von Hesse angewandten Reinigungsmethode ein einheitliches Product nicht erzielen. Ich schlug daher zur Reinigung folgenden Weg ein.

Das Rohmaterial wurde in absolutem Aether gelöst, die ätherische Lösung von etwas beigemengtem Wasser abgehoben, und mit festem Stangenkali versetzt stehen gelassen, um die Base vollständig von Wasser und etwa aus der Luft angezogener Kohlensäure zu befreien. Aus der so vorbereiteten ätherischen Lösung wurde der Aether abdestillirt und darauf im stark luftverdünntem Raum, in dem sich die Basen als unzersetzt siedend erwiesen, fractionirt destillirt. Hierbei war das heftige Stossen der Flüssigkeit im höchsten Grade hinderlich, bis es endlich gelang, es durch in das Siedegefäss eingestellte hohle Glasfäden zu beseitigen. Als geeignetes Vakuum erwies sich bei der Fractionirung ein solches von 45—50 mm Quecksilberdruck. Die übergehenden Basen bilden farblose, riechende, in Wasser lösliche Oele, welche aber vor Licht und Luft sorgfältig geschützt werden müssen, weil sie sich sehr leicht gelb färben und auch Kohlensäure aufnehmen. Bei der ersten Destillation ging das Sieden von ca. 130° bis 220° ununterbrochen vor sich; bei fortgesetzter Fractionirung traten aber allmählig die Zwischenfractionen immer mehr zurück und es stellten sich zwei Hauptsiedepunkte ein, deren einer bei 50 mm Druck bei 128—131°, während der andere für denselben Druck bei ca. 215° lag. Die niedriger siedende Base betrug an Gewicht etwa ein Drittel der höher siedenden.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 133, 352.

Aus diesen Angaben geht hervor, dass das bisher sogenannte Hygrin überhaupt gar kein einheitlicher Körper ist, sondern vielmehr eine ganze Reihe flüssiger Basen umfasst, deren Trennung mit wenigen Grammen überhaupt nicht ausführbar ist, aber auch mit dem mir zu Gebote stehenden reichlicheren Material nur theilweise gelingt. Ich habe mich daher auf die Untersuchung der niedrigstsiedenden und der höchstsiedenden Base als der durch diese Grenzeigenschaften am leichtesten rein zu erhaltenden beschränkt, die ich auch in reinem Zustande untersucht zu haben glaube.

Beide Basen besitzen übrigens nicht die Zusammensetzung von Hesse's Hygrin; sie sind vielmehr sauerstoffhaltig.

Grosse Sorgfalt muss auf das Vortrocknen für die Analyse verwendet werden. Dasselbe geschah vor der letzten Destillation durch Hindurchleiten eines trockenen Luft- oder Stickstoffstroms bei 120° oder durch Digeriren mit festem Aetzkali bei derselben Temperatur.

Die niedriger siedende Base geht auch bei gewöhnlichem Druck, namentlich in einer Stickstoffatmosphäre, so gut wie unzersetzt bei 193—195° (corrig.) über. Ihr specifisches Gewicht beträgt 0.940 bei 19° auf Wasser von derselben Temperatur bezogen.

Bei der Analyse gab diese Base Zahlen, welche auf die Formel $C_8H_{15}NO$ stimmen.

	Gefunden I.	II.	III.	Ber. für $C_8H_{15}NO$
C	67.74	68.98	67.49	68.08 pCt.
H	10.99	10.85	11.09	10.64 «
N	10.57	10.76	10.05	9.93 »

I., II., III. von verschiedenen Darstellungen herrührend, III. am reinsten.

Die Dampfdichte, in Naphtalindampf nach V. Meyer ausgeführt, ergab

	Gefunden		Ber. für $C_8H_{15}NO$
Mol.	141	131	141.

Von den Salzen dieser Base konnte ich ausser dem pikrinsauren bisher keins in zur Analyse brauchbarem Zustand erhalten. Ebensowenig das unter heftiger Wärmeentwickelung entstehende Jodmethylat, welches indessen jetzt zu krystallisiren anfängt. Das Pikrat fällt dagegen beim Vermischen der Base mit kalt gesättigter wässriger oder alkoholischer Pikrinsäurelösung in schönen gelben Nadeln, die sich aus heissem Alkohol umkrystallisiren lassen. In kaltem Wasser sind sie noch ziemlich löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 148°.

	Gefunden		Ber. für $C_8H_{15}NO.C_6H_2(NO_2)_3OH$
C	46.17	—	45.40 pCt.
H	5.57	—	4.87 «
N	—	14.97	15.13 «

Von dem gleichzusammengesetzten Tropin ist diese Base ganz verschieden.

Ob die nahe Beziehung, welche die für das niedrig siedende Hygrin ermittelte Formel mit der des Ecgonins zu haben scheint, (Differenz von CO_2), auf innere Beziehungen beider Verbindungen oder etwa gar auf die Entstehung des Hygrins in der Coca hindeutet, habe ich bisher nicht entscheiden können. Mit dem gleichzusammengesetzten Isotropin, welches Calmels & Gossin[1]) durch Destillation eines Spaltungsproducts des Cocaïns durch Barythydrat (wahrscheinlich des Benzoylecgonins) erhielten, würde meine Base nur dann identisch sein können, wenn das Isotropin, wie übrigens wahrscheinlich, noch eine sehr unreine Substanz ist.

Die höher siedende Base liess sich bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destilliren und daher auch ihre Dampfdichte nicht ermitteln. Sie besass bei 18° das specifische Gewicht 0.982 auf Wasser von derselben Temperatur bezogen. Die Analysen der Base, des salzsauren, Golddoppel- und pikrinsauren Salzes machen für diese Base die Formel $C_{14}H_{24}N_2O$ sehr wahrscheinlich.

Die Base ergab:

	Gefunden I.	II.	III.	IV.	Ber. für $C_{14}H_{24}N_2O$
C	70.65	70.55	71.15	71.15	71.18 pCt.
H	10.45	10.90	11.12	11.05	10.17 «
N	—	12.33	11.96	12.10	11.44 «

I., II., III. von verschiedenen Darstellungen, III. am reinsten.

Das Chlorhydrat der Base wird erhalten, wenn man zur Lösung derselben in absolutem Aether die zur Neutralisation nöthige Menge alkoholischer Salzsäure giebt. Das salzsaure Salz fällt dabei in weissen krystallinischen Flocken aus, die mehrmals von Neuem in Alkohol gelöst und mit Aether gefällt wurden. Bei 90° getrocknet stellt es ein weisses Krystallmehl dar, das sich bei etwas höherer Temperatur gelblich färbt.

	Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	Berechnet für $C_{14}H_{24}N_2O.2HCl$
C	53.36	—	—	—	—	54.37 pCt.
H	8.96	—	—	—	—	8.41 «
N	9.44	8.76	—	—	—	9.06 «
Cl	23.24	23.24	23.58	23.43	23.38	23.30 «

Auch aus dem Gemisch der Basen fällt nur dieses Salz aus, wie sich aus Analyse V. ergiebt, bei der die Fällung aus einem solchen Gemisch vorgenommen wurde.

---

[1]) Compt. rend. 100, 1143.

Das Golddoppelsalz fällt aus der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes in eigelben Flocken.

	Gefunden				Ber. für $C_{14}H_{24}N_2O.2HCl.2AuCl_3$
Au	43.53	43.63	43.63	43.21	42.97 pCt.

Das pikrinsaure Salz, wie oben dargestellt, ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und lässt sich aus siedendem umkrystallisiren.

	Gefunden	Ber. f. $C_{14}H_{24}N_2O.2(C_6H_2[NO_2]_3.OH)$
C	44.59	44.57 pCt.
H	4.76	5.01 «
N	16.42	16.00 «

Mit Jodmethyl verbindet sich die Base zu einem Jodmethylat, welches man durch Zusatz von Jodmethyl zur ätherischen Lösung der Base als weisses, krystallinisches Pulver erhält. Dasselbe wurde durch Auskochen mit Alkohol, in dem es sehr schwer löslich ist, gereinigt.

	Gefunden	Ber. f. $C_{14}H_{24}N_2O_12CH_3J$
C	36.70	36.99 pCt.
H	6.56	5.78 «
J	48.54	48.75 «

Die vorstehenden Analysen weisen für die hochsiedende Base zwar sehr deutlich auf die vorstehende Formel $C_{14}H_{24}N_2O$ hin, lassen aber an Schärfe doch noch etwas zu wünschen übrig. Wahrscheinlich ist noch eine kleine Menge eines niederen Homologen $C_{13}H_{22}N_2O$ der Verbindung beigemengt und durch die angewandten Mittel nicht abtrennbar.

Beide vorgenannten Basen wurden auch noch mit rauchender Salzsäure im Rohr bei 120° erhitzt um festzustellen, ob sie etwa Methylgruppen oder Säuren abspalten. Beides ist nicht der Fall. Spuren abgespaltener flüssiger Säure dürften von noch nicht gänzlich entfernten Verunreinigungen herrühren.

Zur Entscheidung weiterer Constitutionsfragen reichte mein Untersuchungsmaterial nicht aus. Doch werde ich dieselben, sobald ich mir neues Material beschafft habe, wieder aufnehmen.

Meinem Assistenten, Herrn P. Tust bin ich für den Eifer und die Umsicht, mit welcher er mich bei der vorstehenden Untersuchung unterstützte, zu Dank verpflichtet.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

144. C. Liebermann und W. Drory: Synthese des δ- und γ-Isatropylcocaïns.

(Vorgetragen in der Sitzung von Herrn Liebermann.)

In einer vorhergehenden Abhandlung[1]) hat der Eine von uns mitgetheilt, dass ihm die Synthese des γ-Isatropylcocaïns nicht vollständig gelang, weil statt des γ-Isatropasäureanhydrids ein isomeres ε-Anhydrid entstanden war, aus welchem sich ε-Isatropylcocaïn gebildet hatte. Da das δ-Isatropasäureanhydrid[2]) sich als das wahre Anhydrid der δ-Säure erwies, in welche es leicht zurückführbar war, so war zu hoffen, dass sich aus ihm das δ-Isatropylcocaïn würde gewinnen lassen. Diese Voraussetzung erwies sich als richtig. Es gelang uns ferner auch, das wahre Chlorid und Anhydrid der γ-Isatropasäure darzustellen, und das dementsprechende γ-Isatropylcocaïn zu gewinnen, so dass jetzt beide natürlichen Begleiter des Cocaïns synthetisch vorliegen.

Bei der Darstellung von δ-Isatropasäureanhydrid hat sich die früher angegebene Reinigungsmethode mit verdünnter Sodalösung nicht bewährt, weil dies Anhydrid gegen wässrige Flüssigkeiten zu empfindlich ist. Am besten stellt man das Anhydrid daher aus reiner δ-Isatropasäure dar, die man mit wenig mehr als ihrem eigenen Gewicht an Essigsäureanhydrid im Rohr bei 220° erhitzt. Die Umwandlung ist nun quantitativ, und das Material, nachdem man das Essigsäureanhydrid bei Ausschluss von Feuchtigkeit im Trockenkasten sorgfältig verjagt hat, für die weitere Verwendung genügend rein.

δ-Isatropylecgonin, $C_9H_{14}(C_9H_7O)NO_3$. Zu seiner Darstellung eignet sich die frühere Methode der Anwendung wässriger Ecgoninlösungen weniger gut als die folgende, welche auch in allen andern Fällen[3]) gute Resultate ergab. Höchst fein gepulvertes Ecgonin (1 Theil) wird mit Isatropasäureanhydrid (1 Theil) und Benzol (2 Theile) am Rückflusskühler im Wasserbade 1 bis 2 Stunden erhitzt. Das Reactionsproduct backt bald zu einer Krystallmasse zusammen, welche von der Benzollösung durch Abgiessen und einmaliges Ausziehen mit Benzol befreit wird. Aus der in Benzol unlöslich gebliebenen hierauf gepulverten und getrockneten Masse zieht man nun durch laues Wasser das noch unveränderte Ecgonin aus. Der im Wasser unlöslich hinterbleibende Rückstand besteht aus einem Gemisch von δ-Isatropasäure und δ-Isatropylecgonin, welche sich durch siedenden Alkohol, in dem die Säure ungemein leicht, das Isatropylecgonin aber

---

[1]) Diese Berichte XXII, 130.
[2]) Diese Berichte XXII, 128.
[3]) z. B. bei der Darstellung von Benzoylecgonin aus Ecgonin.

schwerlöslich ist, gut trennen lassen. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt das Isatropylecgonin in schönen farblosen Nadeln aus, welche bei 202° unter Zersetzung schmelzen.

δ-Isatropylecgonin ist in Wasser, desgleichen in Aether, Ligroïn und Benzol unlöslich, in Ammoniak und Säuren ist es leicht löslich. Durch Kochen mit Mineralsäure zerfällt es leicht in seine Componenten. Mit Pikrinsäure und Goldchloridlösung giebt es gelbe, amorphe Fällungen, mit Platinchlorid fällt es aus verdünnten Lösungen nicht.

Bei der Analyse ergab δ-Isatropylecgonin:

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{21}NO_4$
C	68.45	68.57 pCt.
H	6.78	6.66 »

Für das Golddoppelsalz dieser Verbindung wurde die etwas unregelmässige Formel $(C_{18}H_{21}NO_4)_2 . HCl . AuCl_3$ gefunden.

	Gefunden	Berechnet
Au	19.59	20.28 pCt.
Cl	14.31	14.64 »

δ-Isatropylcocaïn, $C_9H_{13}(C_9H_7O)(CH_3)NO_3$, wurde durch Methylirung aus δ-Isatropylecogonin ganz wie andere Cocaïne aus den zugehörigen Ecgoninen dargestellt (l. c.). Die Verbindung zeigt in Aussehen, Löslichkeitsverhältnissen, Doppelsalzen und Reactionen keinen Unterschied von der natürlichen Base. Bei der Zerlegung mit Säuren scheidet sie natürlich nur δ-Isatropasäure ab. Bei der Schmelzpunktsbestimmung beginnt sie schon bei 45° zu sintern.

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{23}NO_4$
C	69.59	69.30 pCt.
H	7.14	6.99 »

Auf die Zunge gebracht ruft sie, wegen ihrer Unlöslichkeit erst nach einiger Zeit, das bekannte taube Gefühl und einen bitteren Geschmack hervor.

Zur Gewinnung von γ-Isatropylcocaïn beabsichtigten wir, wegen des früheren Scheiterns unserer Versuche durch Umlagerung des γ- in ε-Anhydrid, aus γ-Isatropasäure das zugehörige Chlorid darzustellen, und dieses dann auf Ecgonin wirken zu lassen. Zu dem Zweck wurde γ-Isatropasäure mit 1 Mol. Phosphorsuperchlorid $^1/_2$ Stunde bei Wasserbadhitze erwärmt, aus dem Reactionsproduct das Phosphoroxychlorid an der Luftpumpe abdestillirt, der Rückstand in Benzol gelöst und durch Zusatz von Ligroïn zum Auskrystallisiren gebracht. Es wurden wasserklare Prismen erhalten, welche an der Luft unter Verlust ihres Krystallbenzols äusserst rasch verwitterten. Die Menge des Benzols entsprach sehr nahe der Formel $2(C_9H_7O . Cl) + C_6H_6$, d. h. von 1 Mol. Benzol auf 2 Mol. des Chlorids.

	Gefunden	Berechnet
Benzol	17.7	19.0 pCt.

γ-Isatropylchlorid, $C_9H_7O.Cl$, durch Trocknen über Schwefelsäure und Paraffin vom Krystallbenzol befreit, schmilzt bei 125°. Bei der Analyse ergab es:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_7O.Cl$
C	65.31	64.86 pCt.
H	4.36	4.20 »
Cl	21.37	21.32 »

Obwohl wir nun eigentlich erwarteten, dass statt des γ- auch hier das isomere ε-Isatropylchlorid entstanden sein würde, erfüllte sich diese Befürchtung nicht. Durch siedendes Wasser oder alkalische Flüssigkeiten geht das Chlorid glatt in γ-Isatropasäure über, und ist demnach das wahre Chlorid der γ-Säure.

ε-Isatropylchlorid, $C_9H_7O.Cl$. Von dem in derselben Weise aus ε-Isatropasäure dargestellten ε-Isatropylchlorid unterscheidet sich das γ-Chlorid übrigens sehr deutlich. ε-Isatropylchlorid krystallisirt aus Benzol-Ligroïn in schönen langen seideglänzenden Nadeln, welche bei 140° schmelzen und nach dem Lösen in Alkalien ε-Säure gaben.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_7O.Cl$.
Cl	21.35	21.32 pCt.

γ-Isatropasäureanhydrid, $(C_9H_7O)_2O$, entsteht durch Kochen von γ-isatropasaurem Natron mit einer Lösung von γ-Isatropylchlorid in Benzol. Aus der vom überschüssig angewendeten Natronsalz und Chlornatrium durch Filtration getrennten Benzollösung wird es in krystallinischen Flocken gefällt und bildet trocken ein kreideähnliches Pulver.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{14}O_3$
C	77.31	77.70 pCt.
H	5.40	5.04 »

Es ist also von dem aus γ-Isatropasäure mittelst Essigsäureanhydrid entstehenden ε-Isatropasäureanhydrid ganz verschieden. Mit Alkalien regenerirt γ-Isatropasäureanhydrid quantitativ γ-Isatropasäure, mit Methylalkohol und Salzsäure γ-Isatropasäuremethyläther. Es ist daher das wahre γ-Anhydrid.

Das γ-Isatropylecgonin wurde nach dem bei der δ-Verbindung oben angegebenen Verfahren durch Kochen von Ecgoninpulver mit der Benzollösung des Chlorids oder Anhydrids dargestellt und in derselben Weise wie oben isolirt. Mit dem Chlorid wurden nur äusserst mangelhafte Ausbeuten erzielt, bessere mit dem Anhydrid. Die Ecgoninverbindung wurde nicht rein dargestellt, sondern sogleich weiter auf γ-Isatropylcocaïn durch Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung verarbeitet. Nach 12stündigem Stehen werden

Methylalkohol und Salzsäure an der Luftpumpe grösstentheils verjagt, mit Wasser aufgenommen, vom γ-Isatropasäuremethyläther abfiltrirt, die wässrige salzsaure Lösung mit Aether ausgeschüttelt, von dessen letzten Antheilen man sie durch Durchleiten von Luft befreit, und mit Sodalösung gefällt, welche das weisse kreidige γ-Isatropylcocaïn frei macht.

γ-Isatropylcocaïn ist in allen äusseren Eigenschaften, Löslichkeitsverhältnissen und Reactionen mit der gleichnamigen natürlichen Base identisch. Es schmeckt stark bitter. Mit Mineralsäure gespalten giebt es reine γ-Säure vom Schmelzpunkt 274°.

Bei der Analyse ergab das synthetische γ-Isatropylcocaïn:

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{23}NO_4$
C	69.33	69.30 pCt.
H	7.03	6.99 »

Organisches Labor. der Technischen Hochschule zu Berlin.

---

145. August Schoeller: Einige Hystazarinderivate.

(Eingegangen am 13. März.)

Zur besseren Charakterisirung des von Liebermann und mir entdeckten Hystazarins[1]) habe ich noch einige Abkömmlinge desselben untersucht.

Hystazarinbaryum, $C_{14}H_6O_4Ba$.

Eine alkoholische Lösung von Hystazarin wurde nach Zusatz weniger Tropfen Ammoniak mit Wasser verdünnt und mit Barytwasser gefällt. Es entstand ein dunkelblauer Niederschlag, welcher schnell abfiltrirt wurde, um das Mitfallen von kohlensaurem Baryt zu vermeiden. Die Mutterlauge läuft stets etwas blau gefärbt ab. Das Salz wurde erst über Schwefelsäure, dann bei 130° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

	Gefunden	Berechnet
Ba	36.32	36.53 pCt.

Hystazarincalcium, $C_{14}H_6O_4Ca$.

Ebenso dargestellt ist ein dunkelvioletter Niederschlag.

	Gefunden	Berechnet
Ca	14.26	14.38 pCt.

[1]) Diese Berichte XXI, 2501 ff.

Hystazarinäther. Gleiche Gewichtsmengen Stangenkali und Hystazarin wurden mit wenig Wasser übergossen, zur schnelleren Lösung gelinde erwärmt und mit dem fünffachen Gewicht vom Hystazarin an Jodäthyl 3 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die Masse wurde dann nach Abdestilliren des überschüssigen Jodäthyls filtrirt. Auf dem Filter bleibt ein gelber, krystallinischer Niederschlag, während das noch alkalische Filtrat rothviolett gefärbt abläuft.

Hystazarindiäthyläther, $C_{14}H_6O_2(O.C_2H_5)_2$.

Der auf dem Filter gebliebene Rückstand besteht hauptsächlich aus dieser Verbindung und ist nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol, woraus er in schönen, hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 160—163° erhalten wird, vollkommen rein.

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{16}O_4$
C	72.94	72.97 pCt.
H	5.22	5.40 »

In Alkali ist die Verbindung auch beim Kochen ganz unlöslich.

Hystazarinmonoäthyläther, $C_{14}H_6O_2(O.C_2H_5).OH$.

Aus dem alkalischen Filtrat mit Säure gefällt, wird er beim Umkrystallisiren aus Alkohol in undeutlichen, wenig scharf zwischen 234—240° schmelzenden, gelben Nädelchen erhalten.

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{12}O_4$
C	71.50	71.64 pCt.
H	4.56	4.47 »

Alkali und Ammoniak lösen den Monoäthyläther mit carmoisinrother Farbe, Baryt- und Kalkwasser geben schon in der Kälte, besser beim Kochen, rothe Lösungen, während Hystazarin unter denselben Bedingungen unlösliche Niederschläge giebt. In den Löslichkeitsverhältnissen dieser Salze des Monoäthers im Vergleiche mit dem ihm zu Grunde liegenden Dioxyanthrachinon spiegelt sich also das Löslichkeitsverhältniss der Alizarin- gegen die Monoxyanthrachinonsalze wieder.

Tetracetyloxanthranol des Hystazarins,

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(O.C_2H_3O)\\ |\\ C(O.C_2H_3O)\end{matrix}\right\rangle C_6H_2(O.C_2H_3O)_2$$

wurde bei dreistündigem Kochen von 1 Theil Hystazarin mit 1.5 Theilen entwässertem Natriumacetat, 12 Theilen Essigsäureanhydrid und 3 Theilen Zinkstaub erhalten. Die gelbliche, blau fluorescirende Lösung bleibt, mit etwas Eisessig versetzt, bis zur Zerstörung des Essigsäureanhydrids stehen und wird dann mit Wasser gefällt. Der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt bildet schöne, lange, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 217—219°.

	Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{18}O_8$
C	64.33	64.39 pCt.
H	4.38	4.39 »

Zur genaueren Feststellung der Zahl der vorhandenen Acetylgruppen wurde eine quantitative Spaltung der Substanz nach der von Liebermann angegebenen Methode mittelst nitrosefreier concentrirter Schwefelsäure vorgenommen. Die Menge des entacetylirten Products ergab sich zu:

Gefunden		Berechnet
I.	II.	für $C_{14}H_8O_4 + C_{14}H_{10}O_4$
57.86	57.80	58.77 pCt.

Das abgeschiedene Product krystallisirte aus Alkohol in dunkelgelben Blättchen, welche bei der Analyse ergaben:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_4$	Berechnet für $C_{28}H_{18}O_8$
C	69.43	69.42	69.70 pCt.
H	3.61	4.13	3.73 »

Das Spaltproduct ist ein Reductionsproduct des Hystazarins, wie aus seiner Lösungsfarbe in Alkali hervorgeht, die grün ist, während Hystazarin sich mit kornblumenblauer Farbe löst. Der Analyse nach enthält es aber etwas weniger Wasserstoff, als sich für das Oxanthranol berechnet, was sich bei der grossen Oxydationsfähigkeit der Verbindungen dieser Gruppe an der Luft leicht erklärt. Es war danach nicht mit Sicherheit zu entscheiden, ob in dem Spaltungsproduct ein schon theilweise zu Hystazarin oxydirtes Oxanthranol oder eine besondere Verbindungsstufe $C_{28}H_{18}O_8$ vorlag.

Organ. Laborat. der technischen Hochschule zu Berlin.

---

146. A. Pinner und A. Spilker: Ueber Hydantoïne.

(Eingegangen am 13. März.)

Vor einiger Zeit hat der Eine von uns gezeigt[1]), dass die von ihm in Gemeinschaft mit Hrn. J. Lifschütz in diesen Berichten[2]) unter dem Namen »Metapyrazolone« beschriebenen Producte, welche bei der Verseifung der Harnstoffverbindungen der Cyanhydrine $\left(R.CH<^{CN}_{NH.CO.NH_2}\right)$ mit Salzsäure entstehen und der allgemeinen

[1]) Diese Berichte XXI, 2320.
[2]) Diese Berichte XX, 2351.

Formel $R.CH\begin{cases}CO-NH\\ \quad\quad | \\ NH-CO\end{cases}$ entsprechen, Hydantoïne[1]) sind. Gleichzeitig ist aber nachgewiesen worden, dass das α-Phenylhydantoïn, $C_6H_5.CH\begin{cases}CO-NH\\ \quad\quad | \\ NH-CO\end{cases}$, durch Digestion mit alkoholischer Kalilauge in das isomere α-Phenylpseudohydantoïn, $C_6H_5.CH\begin{cases}CO-NH\\ \quad\quad | \\ O-C.NH\end{cases}$ übergeführt werden kann. Um zu erfahren, ob die Umwandlung der Hydantoïne in Pseudohydantoïne auch bei anderen Gliedern dieser Körperklasse gelingt, haben wir die bereits früher[2]) kurz beschriebenen beiden Verbindungen, das Styrylhydantoïn (»Styrylmetapyrazolon«) und das Isobutylhydantoïn (»Isobutylpyrazolon«) etwas eingehender studirt. Dabei hat sich herausgestellt, dass das Styrylhydantoïn, $C_6H_5.CH:CH.CH\begin{cases}CO-NH\\ \quad\quad | \\ NH-CO\end{cases}$ sehr leicht in das Pseudohydantoïn $C_6H_5.CH:CH.CH\begin{cases}CO-NH\\ \quad\quad | \\ O-C.NH\end{cases}$ umgewandelt werden kann, dass es dagegen unter den von uns eingehaltenen Bedingungen nicht gelingt, das Isobutylhydantoïn in die Pseudoform überzuführen. Es scheint demnach nach der erwähnten Methode die Ueberführung der Hydantoïne in Pseudohydantoïne nur bei den Verbindungen der aromatischen Reihe möglich zu sein.

Ehe wir unsere diesbezüglichen Versuche beschreiben, wollen wir unsere Erfahrungen in Bezug auf die Bereitung der Hydantoïne mittheilen.

Das unter dem Namen Oleum Cassiae rectificatum im Handel vorkommende, recht billige, rohe Zimmtöl diente uns als Ausgangsmaterial für das Styrylhydantoïn. 250 g des Oels wurden mit dem gleichen Gewicht Aether verdünnt und zu 220 g fein zerriebenem 96 procentigem Cyankalium, welches vorher mit dem gleichen Gewicht Wasser versetzt worden war, hinzugefügt. Unter steter Eiskühlung und recht heftigem Schütteln wurden zu dem Gemisch 330 g Salzsäure (von 37 pCt.) in kleinen Antheilen hinzugefügt, die Masse

---

[1]) Von der Notiz des Hrn. E. Grimaux im Bulletin de la Société chim. 49, 739, welche schon vorher darauf aufmerksam gemacht hat, dass die Metapyrazolone als Hydantoïne aufzufassen sind, habe ich erst durch das Referat in diesen Berichten im Heft 15 des vorigen Jahrgangs (XXI, 720), also nach der Publication meinerseits, Kenntniss erhalten. Ich habe deshalb damals nicht auf jene Notiz Rücksicht nehmen können. Pinner.

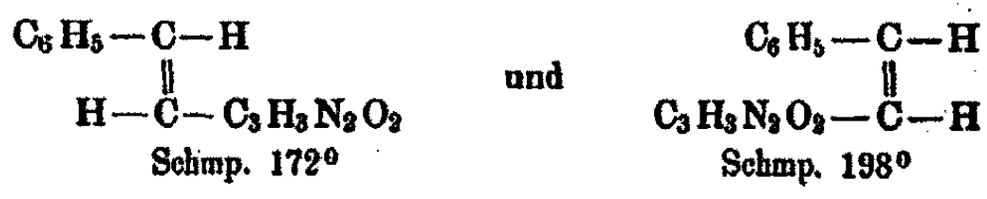
[2]) Diese Berichte XXI, 2351.

12 Stunden bei Zimmertemperatur unter wiederholtem Schütteln stehen gelassen, die aufschwimmende Aetherschicht abgehoben und der Aether durch Verdunstung bei gewöhnlicher Temperatur entfernt. Der Rückstand erstarrt nach längerem (zehntägigem) Stehen über Schwefelsäure und Kaliumhydrat zu einem öldurchtränkten Krystallkuchen, den man durch Absaugen an der Luftpumpe und Waschen mit einem Gemisch von Benzol und Ligroïn von Oel befreit. So wurden aus im Ganzen verarbeiteten 500 g Zimmtöl 370 g festes, zu allen Versuchen genügend reines Zimmtaldehydcyanhydrin gewonnen. In dem abgesogenen Oel sind noch beträchtliche Mengen Cyanhydrin enthalten, so dass wir auch dieses mit Vortheil zur Bereitung von Styrylhydantoïn verwenden konnten.

Je 3 Theile Cyanhydrin wurden mit 1 Theil fein gepulverten Harnstoffs ca. $2^1/_2$ Stunde in einem Kolben auf schwach siedendem Wasserbade unter häufigem Schütteln erhitzt, das Reactionsgemisch nach dem Erkalten zur Entfernung entstandener harzartiger Producte mit Aether zerrieben und gut mit Aether gewaschen. So wurden aus 370 g Cyanhydrin 150 g Harnstoffderivat erhalten. Letzteres lieferte beim Verseifen mit Salzsäure 120 g Hydantoïn.

Das oben erwähnte ölige Cyanhydrin wurde nach dem Verdunsten des Benzols und Ligroïns mit $^1/_6$ seines Gewichts Harnstoff erhitzt und lieferte bei gleicher Behandlung wie das feste Cyanhydrin noch 45 g Hydantoïn.

Umwandlung des Styrylhydantoïns in das Pseudohydantoïn. Bereits in der ersten Mittheilung über die Einwirkung von Harnstoff auf die Cyanhydrine ist erwähnt worden, dass das durch Verseifen des Phenylcrotonitrilharnstoffs, $C_6H_5.CH:CH.CH<^{CN}_{NH.CO.NH_2}$, mit Salzsäure entstehende Styrylhydantoïn (dort Styrylmetapyrazolon genannt), $C_6H_5.CH:CH.CH<^{CO.NH}_{NH.CO}$ bei 172° schmilzt, aber durch Auflösen in verdünnten Alkalien oder alkalisch reagirenden Salzlösungen und Fällen mit verdünnten Säuren in eine bei 195—198° schmelzende Substanz übergeht. Ob hier, wie es nicht unwahrscheinlich ist, eine geometrische Isomerie vorliegt, und die beiden Substanzen durch die Formeln



ihren Ausdruck finden, haben wir mit voller Sicherheit nicht zu entscheiden vermocht. Alle Derivate, welche wir aus den beiden Ver-

bindungen bereiteten, haben sich als untereinander identisch erwiesen, andererseits aber tritt der Unterschied in den Schmelzpunkten bei den Hydantoïnen selbst stets so klar hervor und ist der Uebergang aus dem niedriger schmelzenden Product in das höher schmelzende durch alkalische Flüssigkeiten mit solcher Leichtigkeit auszuführen, dass die Annahme, die Erhöhung des Schmelzpunktes rühre vielleicht von einer geringen Beimengung von Pseudohydantoïn her, recht unwahrscheinlich ist.

Die Ueberführung des Hydantoïns in das Styrylpseudohydantoïn $C_6H_5 . CH : CH . CH\begin{cases} CO-NH \\ O-C.NH \end{cases}$ geschieht durch 12stündiges Erwärmen (am besten mit Unterbrechungen) des Hydantoïns mit einer absolut alkoholischen Lösung von 2 Molekülen Kaliumhydrat am Rückflusskühler. Das mit dem gleichen Volumen Wasser versetzte Reactionsgemisch wird mit Essigsäure angesäuert und der Niederschlag aus Eisessig umkrystallisirt.

Das Pseudohydantoïn bildet kleine seideglänzende Nadeln, die sehr schwer löslich in Eisessig und Alkohol, fast unlöslich in Aether, Benzol, Chloroform, völlig unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, leicht löslich in Alkalien sind und bei 300° sich zersetzen.

Gefunden 13.69 pCt. N, berechnet für $C_{11}H_{10}N_2O_2$ — 13.86 pCt. N. Die Kohlenstoffbestimmung fiel stets etwas zu niedrig aus, weil die Substanz auch in reinem Sauerstoff äusserst schwer verbrennliche Kohle hinterlässt[1]), von deren Vorhandensein nach beendeter Verbrennung wir uns in den meisten Fällen auch überzeugen konnten. Es ist aber durchaus kein Zweifel an der erwähnten Zusammensetzung der Substanz zu hegen.

Aethyläther der beiden Hydantoïne. Erhitzt man Styrylhydantoïn (es ist gleichgültig, ob das bei 172° oder das bei 198° schmelzende Product genommen wird) mit der äquivalenten Menge alkoholischer Kalilauge und etwas überschüssigem Bromäthyl mehrere Stunden auf 100° und befreit das Reactionsproduct von Alkohol, so erhält man einen anfangs öligen, nach einiger Zeit erstarrenden Rückstand, der erst aus Wasser, dann aus Benzol umkrystallisirt weisse Krystallkrusten bildet, die schwer in Wasser, ziemlich leicht in Aether und Benzol, sehr leicht in Alkohol löslich sind und bei 162° schmelzen.

---

[1])

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	
C	65.30	63.1	61.24	63.0	63.96	61.8	pCt.
H	4.95	4.8	5.34	5.50	5.69	4.8	»

Die Analyse ergab der Formel

$$C_{12}H_{14}N_2O_2 = C_6H_5 . CH : CH . CH\begin{cases} CO—N . C_2H_5 \\ \quad\quad | \\ NH—CO \end{cases}$$

entsprechende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	67.83	67.53 pCt.
H	6.08	6.29 »
N	12.18	12.32 »

Zur Bereitung des Aethyläthers des Styrylpseudohydantoïns wurde, weil das Kaliumsalz desselben in absolutem Alkohol sehr wenig löslich ist, das Pseudohydantoïn mit der äquivalenten Menge in 80procentigem Alkohol gelösten Kaliumhydrats und etwas überschüssigem Bromäthyl in geschlossenem Rohr 5 Stunden auf 100° erhitzt, der Röhreninhalt mit Wasser fein zerrieben, schwach alkalisch gemacht, um etwa vorhandenes unverändertes Pseudohydantoïn zu entfernen, und dann mit Wasser und Alkohol ausgewaschen.

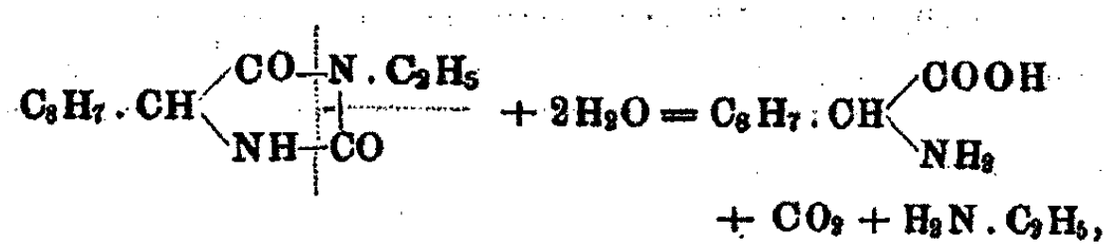
Dieser dem vorigen isomere Aether ist unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Aether, Benzol, Chloroform, sehr schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Amylalkohol. Aus einem der drei letzten Lösungsmittel umkrystallisirt schmilzt er ohne merkliche Zersetzung bei 280°. Bei der Analyse lieferte er zu wenig Kohlenstoff, und es konnte im Platinschiffchen eine geringe Menge äusserst schwer verbrennlicher Kohle nach halbstündigem starken Glühen der Substanz im Sauerstoffstrom constatirt werden.

	Berechnet	Gefunden
C	67.83	65.93 pCt.
H	6.08	6.07 »
N	12.08	12.04 »

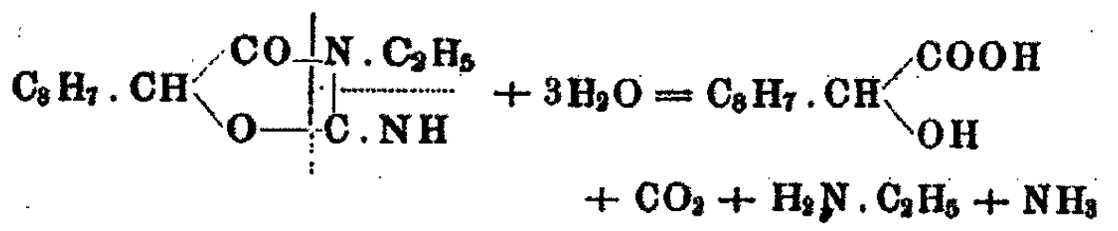
Die Substanz ist unstreitig $C_6H_5 . CH : CH . CH\begin{cases} CO—N . C_2H_5 \\ \quad\quad | \\ O—C . NH \end{cases}$ zusammengesetzt.

Zerlegung der beiden Aether mit Baryumhydrat. Wie bei den beiden Phenylhydantoïnen haben wir auch bei den Styrylhydantoïnen zur Nachweisung der Constitution derselben die Einwirkung von Baryumhydrat auf die Aethyläther benutzt. Je 5 g der beiden Aether wurden mit einer concentrirten Lösung von je 6 g Baryumhydrat in geschlossenem Rohr 10 Stunden lang auf 100° erhitzt, der Röhreninhalt in ein Destillirkölbchen gespült und die Hälfte der Flüssigkeit in verdünnte Salzsäure hineindestillirt. Denn es war zu erwarten, dass, wie bei den Phenylhydantoïnen, auch hier die Zersetzung in dem Sinne verlaufen würde, dass der Aether des Styrylhydantoïns in Kohlensäure, Aethylamin und Styrylamidoessig-

säure (oder besser Phenyl-α-amidocrotonsäure) im Sinne folgender Gleichung:



dagegen der Aether des Styrylpseudohydantoïns in Kohlensäure, Aethylamin, Ammoniak und Styryloxyessigsäure (Phenyl-α-oxycrotonsäure) im Sinne der Gleichung:



zerlegt werden würde. Thatsächlich verlief auch die Reaction in dieser Weise. In der Röhre hatte sich reichlich kohlensaurer Baryt abgeschieden. Das aus den Zersetzungsproducten des wahren Hydantoïns gewonnene und in der verdünnten Salzsäure aufgefangene Destillat gab nach dem Eindampfen auf Zusatz von Platinchlorid ein Doppelsalz, dessen Formen unter dem Mikroskop sich unschwer als reines Aethylaminsalz erkennen liessen, während das aus den Zersetzungsproducten des Pseudohydantoïns gewonnene Destillat bei gleicher Behandlung ein Gemisch von Platinsalmiak und Aethylaminplatinsalz lieferte. Der stark barythaltige Destillationsrückstand, aus welchem die flüchtigen Basen entfernt waren, und welcher in dem einen Fall die Phenylamidocrotonsäure, im anderen Fall die Phenyloxycrotonsäure enthalten musste, wurde in folgender Weise weiter verarbeitet:

Der das Baryumsalz der Amidosäure enthaltende Rückstand wurde mit etwas heissem Wasser verdünnt, filtrirt, mit Kohlensäure gesättigt, und, da hierdurch die Phenylamidocrotonsäure in Freiheit gesetzt und mit dem Baryumcarbonat gefällt worden war, der Niederschlag mit verdünntem Weingeist wiederholt ausgekocht. Beim Erkalten schied sich die Säure als weisses Pulver ab. Sie ist schwer in Alkohol und in Wasser löslich und zersetzt sich bei 240—250°, aber schon bei minder hoher Temperatur beginnt sie unter Ausstossung weisser Nebel zu sublimiren.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{11}NO_2$
N	8.19	7.91 pCt.

Der das Baryumsalz der Oxysäure enthaltende Rückstand wurde ebenfalls mit Kohlensäure von überschüssigem Baryt befreit und das Filtrat eingedampft. So wurde denn ein leicht lösliches, gut krystal-

lisirendes Barytsalz erhalten, welches stickstofffrei sich erwies und 27.71 pCt. Baryum enthielt, während der Verbindung $(C_{10}H_9O_3)_2Ba$ ein Baryumgehalt von 27.90 pCt. entspricht. Es wurde jedoch nicht vollständig analysirt, sondern mittelst Silbernitrat in das sehr schwer lösliche, aus heissem Wasser in mikroskopischen Nadeln krystallisirende Silbersalz übergeführt und dieses verbrannt.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_9O_3Ag$
C	42.26	42.10 pCt.
H	3.25	3.16 »
Ag	37.09 [1])	37.89 »

Die Phenyloxycrotonsäure ist zuerst von Matsmoto [2]), dann eingehender von Peine [3]) untersucht worden, die Phenylamidocrotonsäure scheint noch nicht beschrieben zu sein.

Acetylderivat des Styrylhydantoïns. Durch vierstündiges Kochen des Hydantoïns mit etwa der sechsfachen Menge Essigsäureanhydrid erhält man die Acetylverbindung $C_8H_7 . CH\begin{cases} CO-N.C_2H_3O \\ NH-CO \end{cases}$

Man verjagt das überschüssige Anhydrid auf dem Wasserbad und krystallisirt mehrmals aus Wasser und verdünntem Weingeist um.

Die Verbindung bildet kleine, weisse Prismen, die bei 185° schmelzen und ziemlich schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich sind.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}N_{12}N_2O_3$
N	11.57	11.48 pCt.

Man erhält genau die gleiche Verbindung aus dem bei 172° und dem bei 198° schmelzenden Styrylhydantoïn.

Aus dem Pseudohydantoïn eine Acetylverbindung in krystallisirtem Zustand zu gewinnen, ist nicht gelungen. Bei der Leichtigkeit, mit welcher bei allen mit dem Styrylhydantoïn unternommenen Reactionen gleichzeitig harzige Producte entstehen, welche die Reinigung der krystallisirenden Körper erschweren, würde die Reindarstellung der Acetylverbindung des Pseudohydantoïns eine das Interesse an derselben weit übersteigende Mühe verursacht haben.

Styrylhydantoïnsäure.

Die Ueberführung des Styrylhydantoïns in die Hydantoïnsäure ist wegen der Leichtigkeit, mit welcher diese unter Abspaltung von Ammoniak und Kohlensäure in Phenylamidocrotonsäure sich zersetzt, mit

---

[1]) Im Porcellanschiffchen gebliebener Rückstand.
[2]) Diese Berichte VIII, 1145.
[3]) Diese Berichte XVII, 2114.

einiger Schwierigkeit verknüpft. Auf folgendem Wege haben wir die Säure erhalten:

3 g Hydantoïn wurden mit so viel titrirter Barytlösung, dass auf 1 Mol. des ersteren $^3/_4$ Mol. BaH_2O_2 kamen, vier Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, nach dem Erkalten der Ueberschuss des Baryts durch Kohlensäure entfernt und dadurch gleichzeitig eine geringe Menge entstandener Phenylamidocrotonsäure mitgefällt. Aus dem etwas eingeengten Filtrat wurde die Hydantoïnsäure durch Ansäuern mit Essigsäure gefällt und aus Wasser umkrystallisirt. Sie bildet weisse, in Alkohol und heissem Wasser ziemlich leicht lösliche Blättchen, schmilzt bei 185° und spaltet in höherer Temperatur unter tieferer Zersetzung Wasser ab, kann also durch Erhitzen nicht glatt in das Hydantoïn zurückverwandelt werden. Beim Kochen mit Salzsäure geht die Hydantoïnsäure in das Hydantoïn über.

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{12}N_2O_3$
C	60.21	60.00 pCt.
H	5.36	5.45 »
N	13.33	12.73 »

Das aus dem Baryumsalz mittelst Silbernitrat als weisser krystallinischer Niederschlag zu erhaltende Silbersalz besitzt die Zusammensetzung $C_{11}H_{11}N_2O_3Ag$ (Gefunden 33.17 pCt., berechnet 33.03 pCt. Ag).

Leichter als aus dem Hydantoïn lässt sich die Styrylhydantoïnsäure aus dem gleich zu beschreibenden Hydantoïnamid durch Kochen desselben mit der berechneten Menge Natriumhydrat und Fällen mit Essigsäure darstellen.

Eine auf diese Weise bereitete Styrylhydantoïnsäure lieferte 13.20 pCt. N, während $C_{11}H_{12}N_2O_3$ 12.73 pCt. N verlangt.

Styrylhydantoïnamid $C_6H_5.CH:CH.CH<\begin{matrix}CO.NH_2\\NH.CO.NH_2\end{matrix}$.

Man erhält diese Verbindung leicht, wenn man Phenylcrotonitrilharnstoff $C_6H_5CH:CH.CH<\begin{matrix}CN\\NH.CO.NH_2\end{matrix}$ bei 0° in der zehnfachen Menge Schwefelsäure löst, die Lösung 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen lässt und dann auf 50 Th. Eis langsam aufgiesst. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Amid als weisser Niederschlag ab, der durch wiederholtes Lösen in schwach ammoniakalischem Wasser gereinigt wurde.

Das Amid bildet ein weisses mikrokrystallinisches Pulver, welches leicht in Alkohol, schwerer auch in heissem Wasser sich löst und bei 210—220° unter Aufschäumen und starker Ammoniakentwickelung sich zersetzt. Durch Kochen mit der äquivalenten Menge Alkalien wird es in die oben beschriebene Hydantoïnsäure, durch Erwärmen

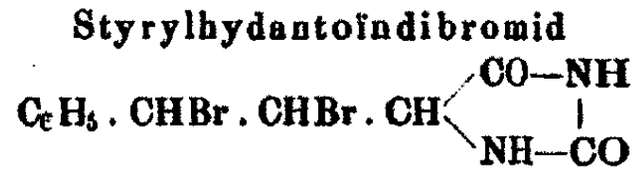
mit verdünnten Säuren leicht in das bei 172° schmelzende Hydantoïn übergeführt.

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{12}N_2O_2$
N	19.63	19.18 pCt.

Einwirkung von Brom auf die Styrylhydantoïne.

Da in den beiden Styrylhydantoïnen eine doppelte Bindung zwischen Kohlenstoffatomen vorhanden ist, so war vorauszusehen, dass sich mit Leichtigkeit zwei Atome Brom hinzuaddiren werden. Thatsächlich reagirt Brom sehr leicht auf die beiden Verbindungen, jedoch wurde die Untersuchung im Anfange einigermaassen dadurch erschwert, dass das eine der beiden Bromatome mit äusserster Leichtigkeit durch Hydroxyl oder Aethoxyl ausgetauscht wird, und dass man statt des erwarteten Dibromids Zersetzungsproducte erhält, wenn man nicht sorgfältig bei der Darstellung desselben jede Spur von Wasser oder Alkohol ausgeschlossen hat. Erst nachdem diese Thatsachen erkannt worden waren, gelang es leicht reine Producte zu gewinnen.

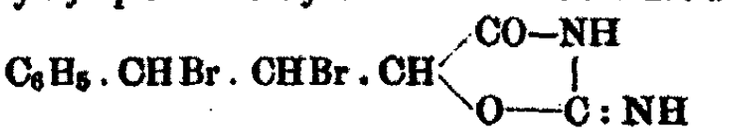
Styrylhydantoïndibromid



erhält man durch Zusatz von mit Chloroform verdünntem Brom zu in kochendem Chloroform gelöstem Styrylhydantoïn. Beim Erkalten scheidet sich das Bromid als Krystallpulver ab, welches schwierig aus Chloroform oder Benzol, worin es schwer löslich ist, umzukrystallisiren ist, und unter lebhaftem Aufschäumen bei 198—200° sich zersetzt. Beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich in die gleich zu beschreibende, bei 223° schmelzende Verbindung $C_{11}H_{11}N_2O_3Br$; durch Alkohol, in welchem es sich leicht löst, scheint es auch in der Wärme wenig zersetzt zu werden. Selbstverständlich erhält man dasselbe Bromid sowohl aus dem bei 172° als auch aus dem bei 198° schmelzenden Hydantoïn.

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{10}N_2O_2Br_2$
Br	44.36	44.20 pCt.
N	7.71	7.73 »

Styrylpseudohydantoïndibromid



lässt sich wegen seiner Schwerlöslichkeit in Chloroform, Benzol etc. schwieriger in reinem Zustande gewinnen. Am besten gelingt es in der Weise, dass man das möglichst fein zerriebene Pseudohydantoïn in

vielem Chloroform vertheilt, überschüssiges Brom hinzufügt und erhitzt. Beim Erkalten scheiden sich undeutliche Krystalle ab, deren Menge beim Verdunsten des Chloroforms sich etwas vermehrt. Dieses Bromid ist sehr wenig in Benzol und Chloroform, leichter, aber anscheinend unter theilweiser Zersetzung, in heissem Alkohol löslich, und schmilzt unter lebhafter Zersetzung bei 250°. Bei seiner Darstellung ist jede Spur von Wasser auszuschliessen, weil dadurch ein Theil des Dibromids zersetzt und gallertartige Ausscheidung aus dem Chloroform bewirkt wird.

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{10}N_2O_3Br_2$
Br	42.08	44.20 pCt.

Statt der Dibromide erhält man Verbindungen, in denen eins der beiden Bromatome durch Hydroxyl oder Oxyalkyl ersetzt ist, wenn man Brom bei Gegenwart von Wasser oder Alkohol auf die Hydantoïne einwirken lässt. Es ist diese Erscheinung nicht auffallend, wenn man berücksichtigt, dass auch bei der Darstellung des Zimmtsäuredibromids die Gegenwart von Wasser ausgeschlossen sein muss.

Styrylhydantoïnhydroxylbromid

$$C_6H_5 . CHBr . CHOH . CH\begin{cases} CO-NH \\ \quad\quad | \\ NH-CO \end{cases}$$

entsteht als weisser Niederschlag, wenn man zu einer concentrirten Lösung des Styrylhydantoïns in Alkohol oder Wasser Bromwasser hinzufügt. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt bildet es kleine, weisse, bei 223° unter Zersetzung schmelzende Krystalle, die ziemlich leicht in Alkohol, nicht in Wasser löslich sind. Man erhält denselben Körper aus dem bei 172° und dem bei 198° schmelzenden Hydantoïn, endlich aus dem Dibromid durch Kochen mit Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{11}N_2O_3Br$
C	43.63	44.14 pCt.
H	3.78	3.68 »
N	9.64	9.36 »
Br	26.87	26.75 »

Oxystyrylhydantoïn, $C_6H_5 . CH:C(OH) . CH\begin{cases} CO . NH \\ \quad\quad | \\ NH . CO \end{cases}$,

entsteht leicht aus der vorhergehenden Verbindung durch etwa 5 Minuten langes Erwärmen derselben mit der äquivalenten Menge wässeriger Natronlauge. Nach dem Erkalten der Lösung scheidet sich beim Ansäuern mit Essigsäure die neue Verbindung aus und wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Sie ist ein kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösliches Krystallpulver und schmilzt unter Zersetzung bei 185°.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{10}N_2O_3$
C	60.50	60.55 pCt.
H	4.71	4.58 »
N	12.65	12.84 »

Styrylhydantoïnäthoxylbromid, $C_6H_5.CHBr.CH(OC_2H_5)$: $CH\begin{cases}CO.NH\\ \quad | \\ NH.CO\end{cases}$. Setzt man trockenes Brom zu einer kalten absolut alkoholischen Lösung von Styrylhydantoïn, so bleibt die Flüssigkeit klar, und auf Zusatz von Wasser fällt ein krystallinischer Niederschlag, der aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt kleine weisse, leicht in Alkohol und Aether, schwerer in Chloroform und Benzol, wenig in Wasser lösliche, bei 175° unter lebhafter Zersetzung schmelzende Prismen bildet.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{15}N_2O_3Br$
N	8.59	8.56 pCt.
Br	24.3	24.5 »

Aus dem Pseudohydantoïn wurden die letzteren Verbindungen nicht in reinem Zustande gewonnen.

Isobutylhydantoïnverbindungen.

Zur Darstellung des Isobutylhydantoïns wurde Valeraldehydcyanhydrin, $C_5H_{10}(OH)CN$, mit Harnstoff im Wasserbad digerirt und das rohe Product ohne weiteres mit verdünnter Salzsäure erwärmt. Die Harnstoffverbindung hat bis jetzt in analysenreinem Zustande noch nicht erhalten werden können. Das Hydantoïn selbst ist früher[1]) hinreichend genau beschrieben worden.

Der Aethyläther des Hydantoïns, $C_4H_9.CH\begin{cases}CO.N.C_2H_5\\ \quad | \\ NH.CO\end{cases}$, wurde durch mehrstündiges Erhitzen desselben mit der äquivalenten Menge Kaliumhydrat und Bromäthyl im geschlossenen Rohr auf 100° dargestellt, der Röhreninhalt nach dem Abfiltriren vom Bromkalium mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt, die Flüssigkeit durch Abdampfen vom Alkohol befreit und der nun abgeschiedene Aether aus Wasser umkrystallisirt. Er bildet weisse, seidenglänzende Nadeln, ist leicht in Alkohol, Aether und heissem Wasser, schwer in kaltem Wasser löslich, schmilzt bei 135° und siedet unzersetzt bei 295°.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{11}N_2O_2.C_2H_5$
C	58.96	58.70 pCt.
H	8.96	8.70 »
N	15.30	15.22 »

---

[1]) Diese Berichte XX, 2356.

Selbst durch tagelanges Erwärmen weder des Isobutylhydantoïns, noch des Aethers desselben ist die Ueberführung in das Pseudohydantoïn bezw. dessen Aether zu ermöglichen gewesen. Dass aber das Isobutylhydantoïn die angenommene Constitution besitzt und nicht etwa bereits in der Pseudoform vorliegt, wurde sowohl durch Ueberführung desselben in die Hydantoïnsäure als auch durch Umwandlung in die Isobutylamidoessigsäure mit Sicherheit nachgewiesen.

Isobutylhydantoïnsäure, $C_4H_9.CH<^{COOH}_{NH.CO.NH_2}$, entsteht bei ca. dreistündigem Kochen des Hydantoïns mit einer Lösung der doppelten Menge Baryumhydrats. Man entfernt den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure, säuert mit Essigsäure an und reinigt die nach einiger Zeit ausgeschiedenen Krystalle durch Umkrystallisiren aus 50procent. Spiritus, wobei die gleichzeitig in geringem Maasse entstandene Isobutylamidoessigsäure in Lösung bleibt.

Die Hydantoïnsäure krystallisirt in langen, schönen Nadeln, ist leicht in Alkohol und heissem Wasser, schwer in kaltem Wasser löslich und schmilzt unter Aufschäumen bei 200°. Hierbei verläuft die Zersetzung vorwiegend nach der Richtung, dass die Hydantoïnsäure in Wasser und in Hydantoïn sich zerlegt.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{14}N_2O_3$
C	48.13	48.27 pCt.
H	8.03	8.05 »
N	16.10	16.09 »

Das Baryumsalz der Säure $(C_7H_{13}N_2O_3)_2Ba$ ist leicht in Wasser löslich und krystallisirt in kleinen, warzenförmig gruppirten Prismen.

	Gefunden	Berechnet
Ba	27.80	28.13 pCt.

Isobutylamidoessigsäure, $C_4H_9.CH(NH_2).CO_2H$, wurde durch 12stündiges Erhitzen des Isobutylhydantoïns mit überschüssigem Baryumhydrat im geschlossenen Rohr auf 100° dargestellt. Das Reactionsproduct wurde heiss durch Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreit und das Filtrat stark eingedampft. Alsdann wurde die Amidosäure durch Essigsäure gefällt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Diese schon von Limpricht und von Hüfner beschriebene Säure krystallisirt in Blättchen, welche beim Erhitzen im offenen Röhrchen bei 210—220° unter Bildung weisser Nebel zu verdampfen beginnen und ohne zu schmelzen vollkommen sich verflüchtigen, dagegen im zugeschmolzenen Röhrchen fast glatt bei 270° schmelzen.

Dieselbe Säure wurde auch aus dem Hydantoïnäther mit Baryumhydrat dargestellt.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_6H_{13}NO_2$
N	10.91	10.77	10.69 pCt.

Isobutylhydantoïnamid, $C_4H_9.CH<\begin{matrix}CO.NH_2\\NH.CO.NH_2\end{matrix}$, entsteht beim vorsichtigen Eintragen der rohen Harnstoffverbindung des Valeraldehydcyanhydrins in ca. 8 Theile auf 0° abgekühlte concentrirte Schwefelsäure, wobei nach häufigem Schütteln das Cyanhydrin sich langsam löst. Man lässt die Lösung mehrere Tage bei Zimmertemperatur stehen, tröpfelt sie dann vorsichtig auf etwa die fünffache Menge Eis mit der Vorsicht, dass die Temperatur der Masse nicht über 0° steigt und setzt die so erhaltene verdünnte schwefelsaure Lösung langsam zu der berechneten Menge auf 0° abgekühlten alkoholischen Ammoniaks. Durch weiteren Zusatz von Alkohol fällt man fast die gesammte Menge von schwefelsaurem Ammonium aus, filtrirt und engt das Filtrat unter zeitweiligem Zusatz von ein wenig Ammoniak bei niederer Temperatur, zuletzt im Vacuum, auf ein geringes Volumen ein. Das Amid scheidet sich in warzenförmigen Krystallaggregaten aus, die aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt werden können.

Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schmilzt unter Zersetzung bei 170° und geht leicht beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in das Hydantoïn, beim Kochen mit verdünnter Natronlauge in die Hydantoïnsäure über.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{15}N_3O_2$
C	48.74	48.56 pCt.
H	8.85	8.67 »
N	24.06	24.27 »

Zum Schluss sei noch einiges über das Phenylhydantoïn[1]) hier nachgetragen:

Phenylhydantoïnsäureamid, $C_6H_5.CH<\begin{matrix}CONH_2\\NH.CO.NH_2\end{matrix}$, kann sehr leicht erhalten werden, wenn man die Harnstoffverbindung des Benzaldehydcyanhydrins in kleinen Portionen bei möglichst niederer Temperatur in ca. 10 Theile concentrirter Schwefelsäure einträgt und nach etwa sechsstündigem Stehenlassen die Lösung in Eiswasser giesst. Stumpft man alsdann, ebenfalls unter Vermeidung von Erwärmung, die Hauptmenge der Säure durch Ammoniak ab, so scheidet sich das Amid in kleinen Krystallen aus. Durch Umkrystallisiren aus ver-

[1]) Diese Berichte XXI, 2320.

dünntem Alkohol gereinigt, bildet es stark glänzende, farblose Prismen, die schwer in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser und in Alkohol, etwas schwerer in Aether und Benzol sich lösen und bei 223° unter Zersetzung schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{11}N_3O_2$
C	55.86	55.96 pCt.
H	5.83	5.70 »
N	22.34	21.76 »

Beim Erhitzen spaltet das Amid in der Nähe seines Schmelzpunktes Ammoniak ab und geht in das Hydantoïn über. Die gleiche Veränderung erleidet es beim Kochen mit verdünnten Säuren, während es beim Erhitzen mit verdünnten Alkalien in Phenylhydantoïnsäure sich verwandelt.

Die Phenylhydantoïnsäure wurde lange Zeit der Einwirkung alkoholischer Kalilauge ausgesetzt, um zu versuchen, ob es vielleicht möglich wäre, sie dadurch in die Pseudohydantoïnsäure zu verwandeln, da das Pseudohydantoïn nicht in die Säure übergeführt werden kann. Allein, wie vorauszusehen war, ging bei dieser Behandlung ein Theil der Hydantoïnsäure in die Phenylamidoessigsäure über, während der Rest völlig unverändert blieb.

Endlich sei noch erwähnt, dass das Einwirkungsproduct von Essigsäureanhydrid auf Phenylpseudohydantoïn[1]) nach monatelangem Stehen zum Theil krystallinisch geworden war. Die Krystalle wurden von der grossen Menge harziger Masse durch Waschen mit kaltem Alkohol befreit und dann aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Es lag thatsächlich die Acetylverbindung des Phenylpseudohydantoïns vor. Sie bildet kleine weisse Prismen, die unlöslich sind in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Eisessig und Alkalien. Sie zersetzt sich bei ca. 290°.

	Gefunden	Berechnet
N	11.67	12.84 pCt.

Berlin. Laborat. der thierärztl. Hochschule.

---

[1]) S. a. a. O. S. 2329.

147. A. W. Hofmann: Noch Einiges über die Amine der Methyl- und Aethylreihe.

[Aus dem Berliner Univ.-Laborat. No. DCCXXX.]

(Eingegangen am 14. März.)

Als ich vor mehr als dreissig Jahren eine Reihe von Gliedern dieser Gruppe kennen lehrte, habe ich auch, soweit mir dies damals möglich war, die Siedepunkte derselben zu bestimmen gesucht. Die ersten bahnbrechenden Untersuchungen über die Siedepunktregelmässigkeiten von Hermann Kopp lagen damals bereits vor und Jeder, der einen neuen Körper auffand, fühlte im Interesse der Weiterführung jener Untersuchungen das Bedürfniss, die Siedetemperatur desselben mit Sorgfalt zu ermitteln. Wie sehr ich aber auch damals bemüht gewesen war, das Dimethyl- und Trimethylamin, sowie das Diäthyl- und Triäthylamin, mit denen ich mich vorzugsweise beschäftigt hatte, nach dieser Richtung hin genau zu erforschen, so waren mir doch bezüglich der Richtigkeit der gewonnenen Daten, insbesondere der die Methylkörper betreffenden, stets einige Zweifel geblieben, welche im Hinblick auf die Nothwendigkeit mit verhältnissmässig kleinen Mengen vielleicht noch nicht absolut reiner Substanzen zu arbeiten gewiss gerechtfertigt erschienen.

Da einige dieser Verbindungen überdies unterhalb der gewöhnlichen Temperatur sieden, ein Umstand, der die richtige Bestimmung des Siedepunkts wesentlich erschwert, so habe ich schon seit Jahren den Wunsch gehegt, diese Bestimmungen zu wiederholen.

In den Jahrzehenden, welche seit der Entdeckung der Alkoholbasen verflossen sind, hat diese Körpergruppe das Interesse der chemischen Forscher mit Vorliebe in Anspruch genommen. Die Alkylamine gehören heute zu den bekanntesten Körpern, welche in zahlreichen Reactionen umfassende Verwerthung gefunden haben und noch finden. Sie werden daher auch gegenwärtig in grösserem Maassstabe von den chemischen Fabriken hergestellt und ich ergriff deshalb mit Vergnügen die mir durch das freundliche Entgegenkommen meines Freundes, Hrn. Dr. Bannow, des jetzigen Leiters der chemischen Fabrik von C. A. F. Kahlbaum, gebotene Gelegenheit, um die ihm zur Verfügung stehenden Vorräthe von diesen Basen zu einer erneuten Prüfung ihrer physikalischen Eigenschaften zu verwerthen. Ich glaubte, dass ich diese vortreffliche Gelegenheit, die alten Siedepunktszweifel zu lösen, um so weniger vorübergehen lassen dürfe, als auch der scharfe Frost in jenen Tagen — das Thermometer zeigte eine Temperatur von 10 bis 12° unter 0° — die Bestimmung des Siedepunkts dieser flüchtigen Substanzen wesentlich zu erleichtern versprach. Ich erfuhr bei dieser Gelegenheit mit einiger

Genugthuung, dass diese grossen Quantitäten — sämmtliche Amine waren durch eine stattliche Anzahl von Kilogrammen vertreten — ausschliesslich nach dem von mir ursprünglich angegebenen Verfahren, nämlich durch die Einwirkung von Brommethyl und Bromäthyl auf Ammoniak, gewonnen worden waren. Obwohl seit jener Zeit nicht wenige andere Darstellungsmethoden in Vorschlag gebracht worden sind — ich selbst habe noch in den letzten Jahren für die Erzeugung der primären Amine die Einwirkung des Broms in alkalischer Lösung auf die Säureamide empfohlen [1]) — so hat sich doch, wie mich Dr. Bannow versichert, für die Darstellung der aliphatischen Amine im Grossen, kein anderer Process in ähnlicher Weise leicht ausführbar und ergiebig erwiesen, als die Wechselwirkung zwischen dem Ammoniak und den Alkylhalogeniden.

Hrn. Dr. Bannow bin ich zu lebhaftem Dank für die liebenswerthe Bereitwilligkeit verpflichtet, mit welcher er, auf alle meine Wünsche eingehend, mir die umfassenden Hülfsmittel seines Laboratoriums für die Ausführung der Versuche zur Verfügung stellte.

Zu den Siedepunktsbestimmungen diente ein Apparat, im Allgemeinen demjenigen nachgebildet, welchen Dr. Bannow [2]) als Referent der von dem Verein für die Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands ernannten Commission zur Ausbildung der analytischen Methode der fractionirten Destillation vorgeschlagen hat. Das Gefäss, welches in den Werkstätten von Adlershof zur genauen Feststellung der Siedepunkte sämmtlicher von der Fabrik in den Handel gebrachter Präparate angewendet wird, ist aus etwas mehr als $^1/_2$ mm starkem Platinblech gefertigt und besteht aus zwei mit Flanschen versehenen Halbkugeln von etwa $7^1/_2$ cm Durchmesser, welche nach Einschiebung eines Papperinges zwischen die Flanschen mittelst Packschrauben gedichtet werden.

Für die im Folgenden aufgeführten Versuche wurde in den Hals der oberen Halbkugel ein Kork eingefügt, welcher ein Glasrohr von 1 cm Durchmesser und 15 cm Höhe trug. Dieses Rohr umgab, unten mit einem Korke geschlossen, ein Glasmantel, zur Aufnahme abgekühlten Salzwassers bestimmt, welches man durch ein am unteren Ende des Mantels angebrachtes mit einem Quetschhahn geschlossenes Röhrchen nach Bedürfniss abfliessen lassen konnte. Das obere Ende des Rohres war mit einem Korke verschlossen, an welchem das Thermometer hing. Dieses war, da das rechtwinklig angelöthete Abzugsrohr nur wenige cm unterhalb des Korks austrat, seiner ganzen Länge nach von dem Dampfe der siedenden Flüssigkeit umhüllt. Aus dem Abzugsrohre

[1]) Hofmann, diese Berichte XV, 762.

[2]) Bannow, die chemische Industrie 1886, 328.

gelangte der Dampf durch einen geeignet gebogenen Vorstoss in einen Literballon, welchen man durch eine kräftige Kältemischung (1 Theil Kochsalz und 3 Theile Eis) abgekühlt hatte. Was sich hier nicht verdichtete, wurde von kaltem Wasser absorbirt. Es braucht kaum bemerkt zu werden, dass man Sorge getragen hatte, zwischen dem Verdichtungsballon und dem Absorptionsgefäss eine leere Woolf'sche Flasche einzuschalten, um bei momentan stockender Dampfbildung ein Zurücksteigen des Wassers bis in den Verdichtungsballon zu verhindern. Aus dem Spiele der Flüssigkeitssäule in der Röhre, welche in das Absorptionswasser tauchte, liess sich der Gang der Destillation mit Genauigkeit verfolgen.

Bei den Siedepunktsbestimmungen wurde, wenn die Lufttemperatur nicht unterhalb der beobachteten Siedetemperatur lag, die Temperatur des Dampfrohrs durch in den Mantel gegossenes abgekühltes Salzwasser hinreichend herabgestimmt. Das Thermometer, ein Geissler-sches, in fünftel Grade getheilt, war mit einem Normalthermometer der physikalischen Reichsanstalt verglichen worden.

Für jede Siedepunktsbestimmung wurden 100 ccm des mehrmals über metallischem Natrium destillirten Amins in Anwendung gebracht.

Amine der Methylreihe.

Methylamin. Der Siedepunkt der monomethylirten Base war bisher nicht bestimmt worden. Wurtz[1]), der Entdecker des Methylamins giebt nur an, dass sich das Methylamin einige Grade unter dem Gefrierpunkte des Wassers verdichte. Dies bewahrheitete sich sofort bei unseren Versuchen. Die Verdichtung des Methylamingases gelang ohne alle Schwierigkeit durch eine Kältemischung von Salz und Eis. Die Reinheit der aus dem mehrfach umkrystallisirten Chlorhydrate gewonnenen Base war auf die Weise erhärtet worden, dass man eine kleine Menge des Amins in ein Glasröhrchen eingeschmolzen, gewogen und letzteres unter einem gemessenen Volum Normalsäure zerbrochen hatte. Das angewandte Präparat zeigte einen Titre von 100.2 pCt. Titrirt man das Methylamin, ohne es einzuschmelzen, so erhält man in Folge der ausserordentlichen Flüchtigkeit der Base stets einen zu niedrigen Titre.

Das verdichtete Methylamin raucht stark an der Luft. Das Volum-Gewicht der Base wurde bei — 10.8° zu 0.699 gefunden.

Siedepunktsbestimmung.

Barometerstand 768.35, Lufttemperatur + 4°. Dauer des Versuchs 25 Minuten. Siedepunkt — 6° bis — 5.5°.

---

[1]) Wurtz, Ann. chim. phys. [3] XXX, 449.

Es schien mir nicht ohne Interesse, das Verhalten des flüssigen Methylamins bei sehr niedriger Temperatur zu prüfen. In einem Bade von Aether und starrer Kohlensäure verändert sich, wie bereits Wurtz beobachtet hat, die flüssige Base nicht. Es ist aber bekannt, dass Faraday[1]) auch das flüssige Ammoniak in der gedachten Kältemischung nicht zum Erstarren bringen konnte. Erst als er noch die Luftpumpe zu Hülfe nahm, sah er das Ammoniak zu Krystallen erstarren, welche bei —103° schmolzen. Jedoch auch im luftverdünnten Raume zeigte das Methylamin keine Neigung zum Festwerden. Der Versuch wurde nach dem von Loir und Drion[2]) angegebenen Verfahren angestellt, indem man zwischen die Luftpumpe und die das Methylamin enthaltene Röhre, welche im Aether-Kohlensäure-Bade stand, eine mit schwefelsäuregetränktem Bimstein gefüllte Flasche einschaltete. Das in das Methylamin eintauchende Alkoholthermometer zeigte bei einer 5 Minuten lang andauernden Druckverminderung bis auf 15 und selbst 10 mm eine Temperatur von —75°. Das Methylamin war vollkommen flüssig geblieben.

Dimethylamin. Den Siedepunkt dieser Base habe ich [3]) schon früher einmal bestimmt. Das damals zum Versuche verwendete Amin war von dem gleichzeitig in der Reaction zwischen Brommethyl und Ammoniak auftretenden Monomethyl- und Trimethylamin, durch Umwandlung in den Dimethyloxaminsäureäthyläther mittelst Oxalsäureäther, getrennt worden. Die aus dem Dimethyloxamat durch Alkali befreite Base war zur Entwässerung über Natrium destillirt. Den Siedepunkt des so gewonnenen Amins fand ich zwischen 8 und 9°. Barometerstand und Lufttemperatur sind in der veröffentlichten Notiz leider nicht angegeben.

Für die Wiederholung des Versuchs war die aus Brommethyl und Ammoniak gewonnene Base in die Nitrosoverbindung übergeführt und nach Abscheidung aus derselben mit Salzsäure mehrfach über Natrium destillirt worden. Das so erhaltene Amin zeigte bei —5.8° das mit Hülfe des Pyknometers bestimmte Volum-Gewicht 0.6865.

Siedepunktsbestimmung.

Barometerstand 764.1. Lufttemperatur —5.8°. Dauer des Versuchs 20 Minuten. Siedepunkt 7.2—7.3°.

Versuche, das Dimethylamin zum Erstarren zu bringen, genau so angestellt, wie die für das Methylamin angegebenen, waren erfolglos.

---

[1]) Faraday, Ann. chim. phys. [3] XV, 278.
[2]) Loir und Drion, Lieb. Ann. CXX, 211.
[3]) Hofmann, R. Soc. Proc. XII, 382, (1862—63).

Trimethylamin. Kurz nachdem ich die Base durch Destillation des Tetramethylammoniumhydroxyds gewonnen hatte, war von einem meiner Schüler, Hrn. Henry Winkles[1]), die von Wertheim in der Häringslake aufgefundene und für Propylamin gehaltene Base näher studirt und als identisch mit dem aus der Ammoniumbase gewonnenen Trimethylamin erkannt worden. Diese Base stand in erheblicher Menge zur Verfügung, so dass der Siedepunkt ohne Schwierigkeit bestimmt werden konnte. Er hatte sich bei 4 bis 5° ergeben.

Als ich später, wie im vorigen Paragraphen angeführt worden ist, den Siedepunkt des Dimethylamins bei 8 bis 9° gefunden hatte, glaubte ich das Ergebniss des Versuchs mit dem Trimethylamin bezweifeln zu sollen, da es mir unwahrscheinlich schien, dass das Dimethylamin mit dem niedrigeren Moleculargewichte höher siede als das Trimethylamin. Aus diesem Grunde wurde gleichzeitig mit der Siedepunktsbestimmung des Dimethylamins und bei demselben Barometerstande auch der Siedepunkt des Trimethylamins noch einmal bestimmt[2]). Der mit allerdings nur einer kleinen Menge von Base ausgeführte Versuch ergab den Siedepunkt 9°. Nach dieser Bestimmung würden Dimethylamin und Trimethylamin bei derselben Temperatur sieden.

Für die neuerdings ausgeführte Siedepunktsbestimmung war die Base aus Tetramethylammoniumhydroxyd gewonnen und zur vollständigen Entwässerung mehrmals über Natrium destillirt worden. Das Volum-Gewicht, mit dem Pyknometer bestimmt, betrug 0.662 bei — 5.2°.

Siedepunktsbestimmung.

Barometerstand 764.6. Lufttemperatur — 5.2°. Dauer des Versuchs 20 Minuten. Siedepunkt 3.2 bis 3.8°.

Aus diesem Versuche erhellt, dass die ursprüngliche Bestimmung des Siedepunkts des Trimethylamins die richtigere war und dass also das Trimethylamin wirklich niedriger siedet als das Dimethylamin. Der Irrthum in der späteren Bestimmung ist theilweise wohl durch die kleine Menge des Amins, welche zur Verwendung kam, verursacht worden, theilweise aber gewiss auch durch Nichtbeachtung der Lufttemperatur, was auch erklären würde, weshalb die Siedepunkte des Dimethylamins und des Trimethylamins bei derselben Temperatur gefunden wurden.

Das Trimethylamin bleibt wie die beiden anderen methylirten Amine bei 10 mm Druck und — 75° flüssig.

Bei dieser Gelegenheit soll nicht unerwähnt bleiben, dass das Trimethylamin, wie Dr. Bannow beobachtet hat, in der Kälte ein krystallisirtes Hydrat bildet, welches bei 4.3° schmilzt. Nach einer

[1]) Winkles, Journ. chem. soc. VII, 62, (1855).

[2]) Hofmann, a. a. O.

approximativen Bestimmung enthält dasselbe etwa 30 pCt. wasserfreien Trimethylamins. Dies würde ungefähr einer Verbindung von 1 Mol. Trimethylamin mit 7 Mol. Wasser entsprechen. Eine solche Verbindung, welche etwas mehr als 31 pCt. wasserfreier Base enthalten würde, hat jedoch nur geringe Wahrscheinlichkeit. Diese Verbindung verdient genauer untersucht zu werden.

Amine der Aethylreihe.

Gelegentlich der Versuche über die Methylkörper sind auch die äthylirten Basen noch einmal bezüglich ihrer Siedepunkte geprüft worden, obwohl hier keine erheblichen Abweichungen von den bereits bekannten Siedetemperaturen erwartet werden durften.

Aethylamin. Wurtz [1]), der Entdecker, hat das Volum-Gewicht desselben 0.6964 bei 8° gefunden. Nach demselben Beobachter liegt der Siedepunkt unter Normaldruck bei 18.7°.

Die für den folgenden Versuch verwendete Base, war aus dem vielmals umkrystallisirten Chlorhydrate dargestellt worden. Das Volum-Gewicht wurde bei —2° zu 0.708 gefunden. Die

Siedepunktsbestimmung

bei dem Barometerstand 768.35 und der Lufttemperatur + 4° führte zu einem Ergebniss, welches mit dem von Wurtz beobachteten nahezu übereinstimmte.

Auch das Aethylamin wird bei einem Druck von 10 mm und einer Temperatur von —75° nicht starr.

Diäthylamin. In der Abhandlung, in welcher ich diese Base zuerst beschrieben habe [2]), ist der Siedepunkt bei 57.5° angegeben. Diese Bestimmung wurde kurz nach der Entdeckung des Diäthylamins zu einer Zeit gemacht, in welcher nur noch eine sehr geringe Menge dieser Base zur Verfügung stand. Viele Jahre später ist die Untersuchung der Eigenschaften des Diäthylamins von A. C. Oudemans [3]) wieder aufgenommen und mit peinlichster Sorgfalt ausgeführt worden. Das für die Versuche gebrauchte Material stammte aus den Kahlbaum'schen Werkstätten. Oudemans fand das Volum-Gewicht 0.72623 bei 0° und den Siedepunkt 55.5° bei dem Barometerstand 759, also 2° niedriger als ich ihn beobachtet hatte.

Das für die neue Siedepunktsbestimmung verwendete Diäthylamin war aus der Nitrosoverbindung gewonnen worden. Mehrmals über metallischem Natrium destillirt, zeigte es das Volum-Gewicht 0.7107 bei 15°.

---

[1]) Wurtz, Ann. chim. phys. [3] XXX, 471.
[2]) Hofmann, R. S. Proc. XI, 67.
[3]) Oudemans, Rec. trav. chim. Pays-Bas I, 59.

Siedepunktsbestimmung.

Barometerstand 767.8; Lufttemperatur 20°. Dauer des Versuchs 15 Minuten. Siedepunkt 55.5 bis 56°.

Das Diäthylamin — seltsame Ausnahme — erstarrt leicht und schnell unter gewöhnlichem Druck bei einer Temperatur von —50° zu einer krystallinischen Masse. Bei —40° sind die Krystalle bereits wieder vollständig geschmolzen. Da kein anderes der von mir untersuchten Alkylamine fest wurde, so war ich zunächst geneigt, ein zufälliges Eindringen von Wasser anzunehmen. Aber die Erscheinung blieb unverändert auch nachdem die Base nochmals über metallischem Natrium rectificirt worden war.

Triäthylamin. Die in meiner Abhandlung angegebene Siedepunktsbestimmung dieser Base stammt ebenfalls aus der Zeit unmittelbar nach ihrer Entdeckung. Der Siedepunkt wurde damals bei 91° gefunden, später hat Brühl[1]) den Siedepunkt 89 bis 89.5° bei 336.5 mm Barometerstand gefunden.

Für die Wiederholung des Versuchs war das Triäthylamin aus Tetraäthylammoniumhydroxyd dargestellt worden; es zeigte das Volum-Gewicht 0.735 bei 15°.

Siedepunktsbestimmung.

Barometerstand 767.8; Lufttemperatur 20°. Dauer des Versuches 18 Minuten. Siedepunkt 89 bis 90°.

Bei einem Druck von 10 mm und einer Temperatur von —75° erhielt sich das Triäthylamin vollkommen flüssig.

---

148. Karl Auwers und Victor Meyer: Ueber das dritte Benzildioxim[2]).

(Eingegangen am 14. März.)

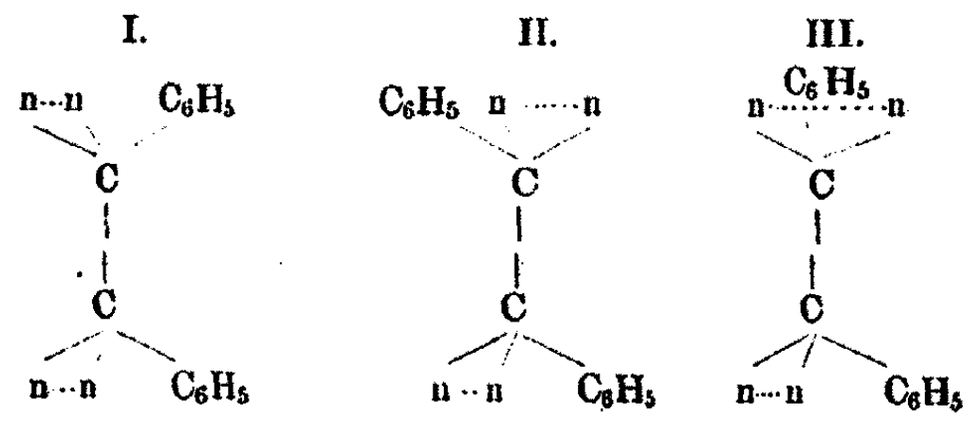
Einleitung.

Als wir vor Jahresfrist auf Grund eingehender Untersuchungen zu der Ueberzeugung gelangt waren, dass die damals bekannten beiden isomeren Benzildioxime gleiche chemische Structur besässen, suchten wir in weiterer Verfolgung der van't Hoff'schen Anschauungen die

[1]) Brühl, Lieb. Ann. CC, 186.

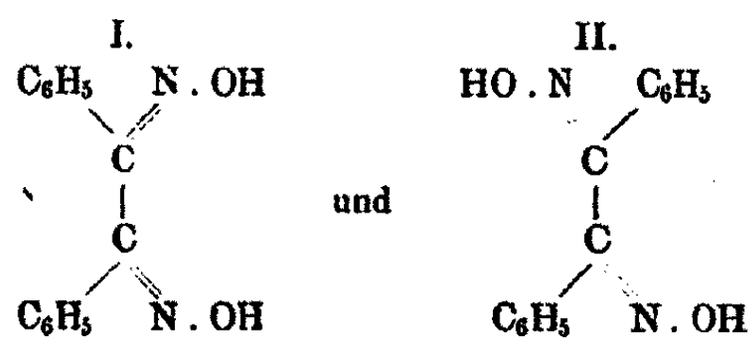
[2]) Der kgl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen mitgetheilt am 13. März 1889.

Isomerie dieser Verbindungen durch die Einführung einer neuen Art stereochemischer Isomerie zu erklären. Wir machten damals [1]) die Annahme, dass unter gewissen Verhältnissen auch bei einfach mit einander verbundenen Kohlenstoffatomen die freie Rotation derselben um die Achse der verbindenden Valenz aufgehoben sein könne, und zeigten, dass unter dieser Voraussetzung eine Verbindung von der Formel: $C_6H_5—C(NOH)—C(NOH)—C_6H_5$ in drei stereochemisch verschiedenen Modificationen denkbar sei, welche in den folgenden, perspectivisch gedachten Formeln ihren Ausdruck finden.



Das Zeichen n n drückt in diesen Formeln die zweiwerthige N . OH-Gruppe aus. (Vergl. loc. cit.)

Wir hoben bereits damals hervor, dass der Unterschied zwischen der Configuration I einerseits und den Formen II und III andererseits erheblich grösser und von anderer Ordnung sei, als die Verschiedenheit, die zwischen den beiden letztgenannten Configurationen besteht. Während wir erwarten durften, bei einem Körper von der Form I wesentlich andere chemische Eigenschaften zu finden, wie bei einer Verbindung von der Form II oder III, liessen wir es dahingestellt, ob zwischen den beiden letzteren bei ihrer grossen Aehnlichkeit sich überhaupt ein merkbarer Unterschied nachweisen lassen würde, und da sich uns zu jener Zeit im Laufe unserer ganzen Untersuchung nirgends Anhaltspunkte für die Existenz eines dritten Benzildioxims ergeben hatten, genügten für unsere Betrachtungen die Formeln:



von denen II die oben genannten Formen II und III in sich zusammenfasst. Die Thatsache, dass das hochschmelzende, schwer lösliche

[1]) Diese Berichte XXI, 789 ff.

α-Dioxim des Benzils bei einer Reihe von Reactionen in das niedriger schmelzende und löslichere β-Dioxim umgewandelt wird, veranlassten uns in ersterem die weniger beständige, durch I ausgedrückte Configuration zu erblicken, letzteres aber für die begünstigte Configuration anzusehen.

In weiterem Verlauf unserer Arbeiten über diesen Gegenstand haben wir indessen niemals die Möglichkeit der Existenz eines dritten Benzildioxims aus dem Auge verloren, und in der That ist es uns, wie wir bereits kurz angekündigt haben, vor wenigen Wochen die Auffindung dieser Verbindung gelungen.

Die Thatsache der Existenz eines dritten Dioxims des Benzils, und mehr noch die Eigenschaften dieses Körpers liefern ein schwer wiegendes Argument für die Richtigkeit unserer Anschauungen. Die neue Verbindung ist, wie im experimentellen Theil ausführlich nachgewiesen werden wird, ein echtes, chemisches Isomeres der beiden bis jetzt bekannten Benzildioxime und hat unzweifelhaft dieselbe chemische Constitution wie jene.

Der Körper hat dasselbe Moleculargewicht wie die anderen Benzildioxime.

Er lässt sich leicht in β-Dioxim umwandeln.

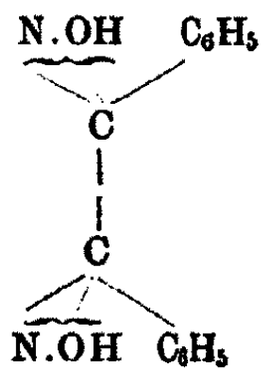
Er liefert eine Reihe von Derivaten, welche isomer, nicht identisch mit den entsprechenden der anderen Dioxime sind.

Salzsäure wandelt bei höherer Temperatur der Verbindung in β-Dioxim um, welches dann weiter in Benzil und Hydroxylamin gespalten wird.

Bei der Oxydation wird dasselbe Oxydationsproduct wie aus α- und β-Dioxim gebildet.

Durch Wasserabspaltung entsteht das nämliche Anhydrid, wie aus den anderen Oximen.

Trotzdem zeigt der Körper in mehreren Punkten ein Verhalten, welches in charakteristischer Weise von dem der beiden anderen Dioxime abweicht und beweist, dass nicht, wie wir bisher angenommen haben, das α-Dioxim, sondern die neue Verbindung, welche wir als γ-Benzildioxim bezeichnen wollen, die wahre, durch Form:



ausgedrückte, maleïnartige Configuration der Benzildioxime darstellt.

Nur zwei Eigenschaften mögen bereits hier in dieser Hinsicht hervorgehoben werden. Einmal sei die geringe Beständigkeit des neuen Dioxims, welches die grösste Neigung besitzt, in die beständigere β-Form überzugehen. Die Leichtigkeit dieser Umwandlung ist auch der Grund, weswegen das γ-Dioxim nicht schon früher aufgefunden worden ist, denn bei den Reactionen, die gewöhnlich zur Darstellung der beiden anderen Dioxime dienen — andauernde Digestion einer alkoholischen Lösung von Benzil mit salzsaurem Hydroxylamin auf dem Wasserbade oder Erhitzen des Gemisches im Rohr auf 170° — geht das γ-Dioxim vollständig in die β-Verbindung über. Vor allem ist es nämlich die Wärme, welche mit grösster Leichtigkeit das γ-Dioxim in die β-Configuration umwandelt, wobei es gänzlich gleichgültig ist, in welcher Form das Dioxim ihrem Einflusse ausgesetzt wird. Mag man nämlich das γ-Dioxim im trocknen Zustand andauernd auf 100° oder kurze Zeit auf eine höhere Temperatur erhitzen, oder mag man seine alkoholische Lösung einige Stunden auf dem Wasserbade digeriren, oder mag man endlich seine Lösung in Alkali einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmen: stets geht das γ-Dioxim glatt in die β-Verbindung über. Vergleicht man damit das Verhalten des α-Dioxims, so kann man nicht darüber im Zweifel sein, dass nicht diesem, sondern dem neuen Dioxim die nicht begünstigte, maleïnartige Configuration zukommt. Allerdings wird auch das α-Dioxim beim Erhitzen seiner alkalischen Lösung allmählich in die β-Form umgewandelt, jedoch viel langsamer als das γ-Dioxim, und unter dem Einfluss des Alkohols vollzieht sich dieselbe Umwandlung nicht wie bei dem γ-Dioxim auf dem Wasserbade, sondern erst bei hoher Temperatur im Rohr.

Das α-Dioxim nimmt somit in Bezug auf seine Beständigkeit eine mittlere, jedoch dem β-Dioxim bedeutend näher liegende Stellung ein: während das γ-Dioxim, wie bemerkt, sehr wenig beständig ist und durch sehr gelinde Mittel umgelagert wird, bedarf es bei dem α-Dioxim energischer Eingriffe, um eine solche Umlagerung hervorzurufen, beide aber liefern unter allen Bedingungen als Umwandlungsproduct β-Dioxim, welches die beständigste, bei allen energischen Reactionen sich bildende Configuration des Benzildioximmolecüls darstellt. Soweit bisher beobachtet, kann dieselbe auf keine Weise in eine der anderen Formen zurückverwandelt werden.

Entscheidend für die Beurtheilung der Configuration des neuen Dioxims ist indessen die Neigung zur Anhydridbildung, welche der Körper im Gegensatz zu den beiden bisher bekannten Dioximen zeigt. An dem freien γ-Dioxim selbst tritt diese Erscheinung allerdings nicht so deutlich hervor, um so schärfer dagegen an seinen Säureestern. Lässt man nämlich einen beliebigen Säureester des γ-Dioxims mit gewöhnlicher Natronlauge bei Zimmertemperatur über Nacht stehen,

so erhält man nicht wie aus den entsprechenden Verbindungen der beiden anderen Dioxime das Alkalisalz des Oxims zurück, sondern statt dessen das Anhydrid des Dioxims, welches identisch mit dem Anhydrid der beiden anderen Dioxime ist. Ebenso braucht man nur z. B. die Acetylverbindung des γ-Dioxims einige Stunden mit Alkohol auf dem Wasserbade zu erhitzen, um dieselbe in Anhydrid und Essigester zu spalten, eine Reaction die sich bei den anderen Dioximen erst im Rohr bei hoher Temperatur vollzieht.

Aus dem Gesagten ergiebt sich, dass das neue Benzildioxim in einem deutlich ausgesprochenen Gegensatz zu den früher bekannten Dioximen steht, welch letztere in ihren Eigenschaften keine derartigen durchgreifenden Unterschiede aufweisen. Während die letzteren mithin die zwei möglichen, einander ähnlichen, begünstigten Configurationen des Benzildioxim-Moleküls darstellen, muss man dem γ-Dioxim die nur in einer Form vertretene nicht begünstigte, maleïnartige Form zuschreiben, womit sein chemisches Verhalten, zumal die ausserordentlich leichte Anhydridbildung im besten Einklange steht. Es existiren somit alle drei von unserer Theorie geforderten Benzildioxime, und ebenso besteht zwischen ihnen die gleichfalls von unserer Theorie angezeigte chemische Aehnlichkeit bezw. Verschiedenheit zwischen denselben, so dass wir aufs Neue unsere Anschauungen durch die Thatsachen in erwünschtester Weise bestätigt sehen.

Im Anschluss hieran möge gleich an dieser Stelle bemerkt werden, dass es sich auf Grund unserer neuen Beobachtungen zweckmässig erweist, den bisher von uns β-Benzilmonoxim genannten Körper — Schmelzpunkt 113°—114° — als γ-Benzilmonoxim zu bezeichnen, um die Beziehungen zwischen den Monoximen des Benzils zu den entsprechenden Dioximen klarer hervortreten zu lassen. α-Monoxim liefert mit überschüssigem Hydroxylamin behandelt α-Dioxim, das frühere β-, jetzige γ-Monoxim, γ-Dioxim, während das dem β-Dioxim entsprechende β-Monoxim bis jetzt noch nicht aufgefunden worden ist.

Experimenteller Theil.

Gewinnung des γ-Dioxims.

Die Art der Gewinnung des γ-Dioxims ist bereits in unserer Abhandlung über zwei isomere Benzilmonoxime kurz angegeben worden [1]), möge jedoch hier noch einmal etwas ausführlicher besprochen werden.

Man löst 1 Theil γ-Monoxim vom Schmelzpunkt 113°—114° (vgl. S. 6) und 4 Theilen Aetznatron in so viel kaltem Wasser, dass eine klare Lösung entsteht, fügt 2 Theile salzsaures Hydroxylamin hinzu

[1]) Diese Berichte XXII, 547.

und lässt das Ganze bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Der sehr grosse Ueberschuss von Hydroxylamin (etwa 6 Moleküle auf 1 Molekül Monoxim) und Aetznatron dient dazu, um den Verlauf der Reaction zu beschleunigen und die gesammte Menge des Monoxims in Dioxim überzuführen, da sich Gemenge von γ-Monoxim und γ-Dioxim nur unvollkommen trennen lassen. Während des Stehens scheiden sich in der Regel aus der Lösung allmählich einzelne glänzende, derbe Krystalle aus; dieselben sind in reinem Wasser leicht löslich und bestehen aus dem Natriumsalz des gebildeten Dioxims.

Das Ende der Reaction erkennt man daran, dass die Farbe der Lösung, welche anfangs tief gelb ist und mit dem Fortschreiten der Umsetzung mehr und mehr verblasst, nicht mehr an Intensität verliert, was nach 1—2 Tagen der Fall ist. Man verdünnt darauf die Lösung mit Wasser, filtrirt, wenn nöthig, und säuert mit stark verdünnter Salzsäure unter Vermeidung stärkerer Erwärmung die Flüssigkeit an. Der sich ausscheidende, röthlich-weisse Niederschlag besteht zum Theil aus einem Harz, welches rasch krystallinisch erstarrt, zum Theil aus mikroskopischen Nädelchen. Dieses Product ist zum weitaus grössten Theile γ-Dioxim, enthält jedoch daneben kleine Mengen von α- und von β-Dioxim. Zur Reinigung schüttelt man den scharf abgesaugten und abgepressten Niederschlag tüchtig mit etwa der zehnfachen Menge kaltem Alkohols, wobei die sehr geringen Mengen des α-Dioxims ungelöst zurückbleiben. Lässt man nun das Filtrat in einer Glasschale freiwillig nahezu eindunsten, so erhält man eine aus feinen, seideglänzenden Nadeln bestehende Krystallisation. Die oben an den Wänden der Schale haftenden Massen sind meist gefärbt und ziemlich unrein, während die später auf dem Grunde der Schale ausgeschiedenen Antheile nahezu farblos und fast völlig rein sind. Man hebt die letzteren Partieen getrennt aus der Schale, saugt die geringe Menge Mutterlauge scharf ab, ohne indessen wegen der grossen Löslichkeit der Substanz mit Alkohol nachzuwaschen, und lässt den Körper nochmals aus Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur auskrystallisiren. Die Krystallmassen, die sich jetzt auf dem Grunde der Schale ausscheiden, sind schneeweiss und stellen die völlig reine Verbindung dar, welche nur noch zwischen Fliesspapier abgepresst zu werden braucht. Aus den unreinen Massen kann man durch Wiederholung desselben Verfahrens weitere Mengen reiner Substanz darstellen; man kann auf diese Weise ohne Schwierigkeit etwa die Hälfte des Gewichtes der Ausgangssubstanz an reinem γ-Dioxim gewinnen. Bei allen Operationen ist Erwärmung, zumal längere Zeit dauernde, zu vermeiden, da hierdurch die Bildung von α- und β-Dioxim, sowie von Dioximanhydrid begünstigt wird.

α-Monoxim wird, wie gleichfalls schon in der früheren Abhandlung erwähnt worden ist, unter den gleichen Bedingungen hauptsächlich

in α-Dioxim übergeführt. In einem besonderen Versuche wurde die Menge desselben zu $^4/_5$ des Gewichts des angewandten Monoxims gefunden. Aus dem alkoholischen Filtrat, in dem sich die Nebenproducte der Reaction befanden, konnten nur ganz geringe Mengen einer bräunlichen Substanz isolirt werden, welche bei etwa 200° schmolz und vielleicht unreines γ-Dioxim war.

Eigenschaften des γ-Dioxims.

Das γ-Benzildioxim krystallisirt in feinen, seideglänzenden Nädelchen, welche ein sehr charakteristisches Verhalten zeigen. Bringt man nämlich eine zwischen Fliesspapier getrocknete kleine Probe der Substanz — bei grösseren Mengen ist die Erscheinung weniger deutlich — auf ein im Wasserbad erhitztes Uhrglas, so schmilzt dieselbe, um sofort wieder zu einer harten, krystallisirten Masse zu erstarren. Erhitzt man dieses Product im Capillarröhrchen weiter, so verflüssigt es sich bei 164°—166° zum zweiten Male, erstarrt jedoch gleich darauf abermals zu einer Krystallmase. Steigert man die Temperatur noch mehr, nämlich bis auf 200°, so schmilzt die Substanz endlich zum dritten Male, diesmal jedoch unter gleichzeitiger Zersetzung. Die Erklärung dieser merkwürdigen Erscheinung liegt in Folgendem. Die aus Alkohol krystallisirte Substanz besitzt einen Gehalt an Krystallalkohol. Allerdings haben mehrere Bestimmungen des Verlustes, den die Substanz im Vacuum über Schwefelsäure oder bei 100° erleidet, keine unter einander stimmenden Werthe geliefert, da die Substanz sehr rasch verwittert, doch deuten die gefundenen Zahlen auf 1 Molekül Krystallalkohol hin. Der Alkoholgehalt der Substanz wurde überdies mit Hülfe von Acetylchlorid und Benzoylchlorid nachgewiesen. Erwärmt man nämlich die lufttrockene Verbindung einen Augenblick mit den genannten Reagentien und darauf mit Wasser und etwas Alkali, so tritt der charakteristische Geruch des Essigesters, bezw. Benzoësäureesters in unverkennbarer Weise auf. Bei dem ersten Schmelzen der Substanz entweicht der Krystallalkohol, und es hinterbleibt das trockene γ-Dioxim. Dieses seinerseits schmilzt bei 164°—166°, geht dabei aber in das höher schmelzende β-Dioxim über. Daher erstarrt die geschmolzene Masse abermals und zeigt nun den Schmelz- und Zersetzungspunkt des β-Dioxims, 207°.

Um die beschriebene Erscheinung beobachten zu können, muss man die Substanz rasch auf 100°, bezw. 165° erhitzen, bei langsamen Erwärmen tritt kein Schmelzen, sondern nur ein Zusammensintern ein.

Der bei 165° liegende Schmelzpunkt bietet übrigens auch das bequemste Mittel dar, um den Grad der Reinheit des γ-Dioxims zu prüfen. Nur sehr reine Präparate schmelzen nämlich bei der genannten Temperatur zu einer klaren Flüssigkeit; bei der Anwesenheit

auch nur geringer Spuren von β-Dioxim erhält man statt dessen eine trübe Flüssigkeit, bei etwas grösseren Mengen oder Verunreinigung wird die Masse nur halbflüssig oder sintert nur noch an einzelnen Stellen zusammen.

Bemerkt sei hier, dass sich auch das β-Dioxim aus Alkohol mit 1 Molekül Krystallalkohol ausscheidet.

0.5117 g lufttrockene Substanz verloren bei 100° 0.0800 g an Gewicht.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2O_2 + C_2H_6O$	Gefunden
C_2H_6O	16.08	15.63 pCt.

Auf dem Wasserbade verliert das β-Dioxim rasch seinen Alkhol, jedoch ohne zu schmelzen.

Für die Analyse wurde das γ-Dioxim über Schwefelsäure im Vacuum bis zu constantem Gewicht und darauf noch kurze Zeit bei 100° getrocknet.

I. 0.2214 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0.5657 g Kohlensäure und 0.1027 g Wasser.

II. 0.1610 g Substanz gaben 16.5 ccm feuchten Stickstoff bei 17.5° und 759 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2O_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	70.00	69.68	—	pCt.
H	5.00	5.15	—	»
N	11.67	—	11.85	»

Der Körper ist unlöslich in kaltem Wasser und Ligroïn, sehr leicht löslich dagegen in allen übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln. In Alkohol z. B. ist die Verbindung bei weitem löslicher als das β-Dioxim, während das α-Dioxim bekanntlich in demselben fast völlig unlöslich ist. In Alkalien löst sich das Oxim farblos auf; selbst sehr reine Producte werden aus diesen Lösungen durch Säuren leicht etwas harzig ausgefällt, gehen jedoch rasch in den krystallinischen Zustand über.

Der Niederschlag schmilzt, wie das aus Alkohol umkrystallisirte und bei 100° getrocknete Product bei 165° und erstarrt wieder, um dann bei 207° zu schmelzen.

Umwandlung des γ-Dioxims in β-Dioxim.

Bereits in der Einleitung ist hervorgehoben worden, mit welcher Leichtigkeit das γ-Dioxim in die β-Form übergeführt werden kann. Der Uebergang beim Schmelzen des γ-Dioxims ist schon oben erwähnt worden; zum Beweis, dass wirklich bei diesem Process β-Dioxim entsteht, wurden einige zehntel Gramm γ-Dioxim geschmolzen, und die Schmelze durch Essigsäureanhydrid in der Kälte in die Acetyl-

verbindung übergeführt. Dieselbe schmolz bei 124°—125° und zeigte auch im übrigen alle Eigenschaften des β-Diacetyldioxims.

Ein Erhitzen des γ-Dioxims bis zum Schmelzen ist nicht einmal nöthig, um diese Umlagerung zu bewirken, dieselbe tritt vielmehr auch ein, wenn man das unbeständige Dioxim längere Zeit auf 130°—140° erwärmt; ja, selbst die Temperatur von 100° ist für diesen Zweck ausreichend, und muss in diesem Falle das Erhitzen viele Stunden oder einige Tage fortgesetzt werden.

Ebenso leicht vollzieht sich die Umwandlung in alkoholischer Lösung. Es genügt, eine Lösung von γ-Dioxim in gewöhnlichem Alkohol mehrere Stunden auf dem Wasserbade zu kochen, um die Substanz in β-Dioxim zu verwandeln. Rascher verläuft der Vorgang, wenn man γ-Dioxim mit absolutem Alkohol im Rohr auf 100° erhitzt, in diesem Falle bildet sich neben dem β-Dioxim auch eine geringe Menge α-Dioxim.

Bemerkenswerth ist, dass der Uebergang der γ- in die β-Form auch stattfindet, wenn man eine wässrige alkalische Lösung des γ-Dioxims einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Säuert man die Flüssigkeit nach dieser Zeit an, so scheidet sich reines β-Dioxim aus. Diese Thatsache ist insofern auffallend, als man nach dem sonstigen Verhalten des neuen Dioxims die Bildung von Dioximanhydrid hätte erwarten sollen, wie ja z. B. auch das β-Naphtochinondioxim beim Erwärmen mit Alkali in sein Anhydrid übergeht.

Behandelt man endlich das γ-Dioxim mit dem Beckmann'schen Gemisch (Eisessig, Essigsäureanhydrid und Salzsäure) so tritt gleichfalls Umlagerung ein. Als eine derartige Lösung nach zweitägigem Stehen mit Wasser versetzt wurde, schied sich ein Körper aus, der nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt, 124°—125°, und die sonstigen Eigenschaften des β-Diacetyldioxims zeigte.

Einwirkung von Salzsäure.

Erhitzt man das γ-Dioxim mit concentrirter wässriger Salzsäure im Rohr auf 100°, so wird es, wie seine beiden Isomeren, aber nur bei langer Dauer des Versuches, glatt in Benzil und salzsaures Hydroxylamin gespalten. Dies ist indessen keine primäre Reaction. Unterbricht man nämlich den Versuch rechtzeitig, so kann man sich davon überzeugen, dass das γ-Dioxim dabei zunächst in die β-Verbindung übergeführt wird, welche dann in bekannter Weise gespalten wird. Das auf diese Weise erhaltene β-Dioxim zeigte nach dem Auflösen in Alkali und Wiederausfällen durch Salzsäure den richtigen Schmelzpunkt 207°. Das als Spaltungsproduct auftretende Benzil wurde an seiner Krystallform, dem Schmelzpunkt 95° und der Violett-

färbung beim Kochen mit alkoholischem Kali erkannt, während das salzsaure Hydroxylamin in üblicher Weise mit Hülfe von Fehling-scher Lösung nachgewiesen wurde.

Säureester des γ-Dioxims.

Wie von den anderen beiden Dioximen des Benzils, wurden auch vom γ-Dioxim einige Säureester dargestellt, um zu zeigen, dass nicht physikalische, sondern echt chemische Isomerie vorliegt, welche auch in den Derivaten des Oxims erhalten bleibt.

Untersucht wurden der Acetyl-, Propionyl- und Isobutyrylester. Zur Gewinnung dieser Substanzen übergiesst man das γ-Dioxim mit etwa dem doppelten Gewicht des betreffenden Säureanhydrids, wobei sich das Oxim bei gewöhnlicher Temperatur unter merklicher Wärmeentwicklung allmählich auflöst. Man lässt die Lösungen über Nacht stehen und verreibt sie alsdann mit kaltem Wasser. Hierbei scheiden sich die Acetyl- und Propionylverbindung rasch als feste, weisse Substanzen aus, welche fast völlig reine Producte darstellen. Die Ausbeuten sind quantitativ. Die Isobutyrylverbindung bleibt dagegen, selbst wenn man mit einer Kältemischung kühlt und andauernd mit einem Glasstabe reibt, zunächst ölig. Zu ihrer Reinigung nimmt man das Oel in Aether auf und schüttelt denselben mit wässrigem Ammoniumcarbonat, um die überschüssige Buttersäure zu entfernen.

Das nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende Oel behandelt man nochmals mit Ammoniumcarbonatlösung, giesst letztere dann ab und löst das Oel in kaltem Alkohol. Beim freiwilligen Verdunsten der Lösung scheidet sich dann der Körper in guten Krystallen aus. Auch die Acetyl- und Propionylverbindung reinigt man durch Umkrystallisiren aus kaltem Alkohol.

Das γ-Diacetylbenzildioxim krystallisirt in feinen, weissen Nädelchen, die bei 114°—115° schmelzen. (Schmelzpunkt der α-Verbindung: 147°—148°; der β-Verbindung: 124°—125°.) Der Körper ist unlöslich in Wasser, mässig löslich in kaltem Alkohol und Aether, sehr leicht in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und Chloroform, schwer löslich dagegen in Ligroïn.

0.1484 g Substanz gaben 11.4 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 744 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{16}N_2O_4$	Gefunden
N	8.64	8.76 pCt.

Das γ-Dipropionylbenzildioxim gleicht der Acetylverbindung in seiner äusseren Erscheinung sehr; der Schmelzpunkt liegt bei 86° bis 87°. (Schmelzpunkt der α-Verbindung: 103°—104°; der β-Verbindung: 121°.) Die Löslichkeitsverhältnisse der Substanz sind ungefähr dieselben wie die der Acetylverbindung.

0.2212 g Substanz gaben 15.45 ccm feuchten Stickstoff bei 17.5° und 758 mm Druck.

	Ber. für $C_{20}H_{20}N_2O_4$	Gefunden
N	7.96	8.07 pCt.

Das γ-Diisobutyrylbenzildioxim scheidet sich aus seiner alkoholischen Lösung in stark glänzenden mikroskopischen Prismen aus, welche constant, aber nicht ganz scharf bei 89°—92° schmelzen. (Schmelzpunkt der α-Verbindung: 121°—122°; der β-Verbindung: 88° bis 89°.) Obwohl die Schmelzpunkte der β- und der γ-Verbindung fast zusammenfallen, lassen sich die beiden Körper doch leicht durch ihr verschiedenes, gleich zu besprechendes Verhalten gegen Alkalien von einander unterscheiden. Die Substanz ist unlöslich in Wasser, mässig löslich in Ligroïn, leicht in den übrigen Mitteln.

0.1699 g Substanz gaben 11.2 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 750.5 mm Druck.

	Ber. für $C_{22}H_{24}N_2O_4$	Gefunden
N	7.37	7.55 pCt.

Spaltung der Säureester. — Anhydrid.

Sehr wichtig und interessant ist die Spaltung, welche die Säureester des γ-Dioxims unter dem Einfluss von Alkali erleiden. Lässt man — wie wir es früher angegeben haben — die Säureester des α- oder β-Dioxims über Nacht mit gewöhnlicher Natronlauge stehen, so ist das Reactionsproduct eine weisse Masse, welche das Alkalisalz des zurückgebliebenen α- oder β-Dioxims darstellt. Auf Zusatz von Wasser gehen diese Salze bis auf Spuren in Lösung, und aus dem Filtrate wird durch Säuren das betreffende Oxim ausgefällt.

Ein durchaus anderes Verhalten zeigen die Ester des neuen Dioxims. Behandelt man diese Verbindungen — der Versuch wurde mit allen drei Säureestern mehrfach angestellt — in der eben angegebenen Weise, so erhält man gleichfalls als Reactionsproduct eine weisse Masse. Dieselbe löst sich jedoch auf Zusatz von Wasser nicht auf, und im Filtrat ruft ein Zusatz von Säure auch nicht die geringste Trübung hervor, ein Beweis, dass keine Spur des Oxims zurückgebildet ist. Das Reactionsproduct zeigt vielmehr die Eigenschaften, welche das früher von uns sowohl aus α-, wie aus β-Dioxim, dargestellte Anhydrid der Dioxime, $\begin{array}{l} C_6H_5-C=N \\ \quad\quad\quad | \\ C_6H_5-C=N \end{array}\!\!>O$, besitzt, denn es scheidet sich aus Alkohol in breiten, zum Theile gezackten, flachen Nadeln aus, die bei 94° schmelzen. Um jeden Zweifel an der Identität der auf verschiedenen Wegen erhaltenen Producte auszuschliessen, wurde in einer Probe der Substanz des Acetylesters des γ-Dioxims erhalten worden war, der Stickstoffgehalt bestimmt.

0.1550 g Substanz gaben 17.4 cc feuchten Stickstoff bei 17° und 748 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}NO_2$	Gefunden
N	12.61	12.81 pCt.

Die beschriebene Reaction ist in doppeltem Sinne von grosser Wichtigkeit. Einmal liefert die Thatsache, dass aus einem Säureester des γ-Dioxims durch Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur dasselbe Anhydrid entsteht, welches aus den anderen Dioximen gewonnen werden kann, den Beweis, dass dem γ-Dioxim dieselbe Structur zukommt, wie seinen Isomeren. Dann aber spricht diese leichte Anhydridbildung, deren das γ-Dioxim im Gegensatze zu den beiden anderen Oximen allein fähig ist, wie schon eingangs hervorgehoben worden ist, in gewichtiger Weise dafür, dass das γ-Dioxim diejenige Configuration des Benzildioxim-Materials darstellt, in welchem die beiden Isonitrosogruppen an correspondirenden Stellen (im Sinne unserer Formulirung »übereinander«) gelagert sind, Wasserabspaltung also besonders leicht stattfinden kann.

Auch auf anderem Wege lassen sich die Säureester des γ-Dioxims leicht in Anhydrid verwandeln. Erwärmt man z. B. eine alkoholische Lösung der Acetylverbindung kurze Zeit auf dem Wasserbade, so ist keine wesentliche Veränderung wahrzunehmen, setzt man aber die Digestion mehrere Stunden fort, so tritt vollständiger Zerfall der Verbindung in Dioximanhydrid einerseits und Essigsäureethylester andrerseits ein. Dieselbe Spaltung erleiden auch die Säureester der isomeren Dioxime, doch muss man zu diesem Zwecke die alkoholischen Lösungen derselben im Rohr auf hohe Temperatur erhitzen.

Diese äusserst leichte Anhydridbildung findet übrigens nur dann statt, wenn das Di-γ-oxim aus seinen Verbindungen durch Spaltung entsteht, sich also im Entstehungszustande befindet. Die fertige Verbindung spaltet weniger leicht Wasser ab, doch kann man auch aus ihr das Anhydrid darstellen, und zwar auf demselben Wege, der bei isomeren Oximen zum Ziele führte, nämlich durch mehrstündiges Erhitzen mit Wasser im Rohr auf hohe Temperatur. Auch unter diesen Bedingungen erfolgt die Anhydridbildung bei dem γ-Dioxim am leichtesten, denn dasselbe wird z. B. bei 180° rasch und glatt in Anhydrid verwandelt, während α-Dioxim bei dieser Temperatur kaum Spuren, und β-Dioxim nur geringe Mengen Anhydrid liefert.

Oxydationsproduct.

Einen weiteren Beweis für die normale Constitution des γ-Dioxims liefert seine Oxydation. Fügt man, wie bei den isomeren Dioximen, zu einer stark verdünnten alkalischen Lösung des γ-Dioxims nicht ganz die dreifache Menge Kaliumferricyanid, so entsteht ein gelber

Niederschlag, der abgesaugt, ausgewaschen, einige Zeit in alkoholischer Lösung mit Thierkohle gekocht und schliesslich mehrfach aus demselben Lösungsmittel umkrystallisirt wird. Man erhält auf diese Weise die bekannten flachen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 113°—114°, welche bei rascher Destillation in Phenylcyanat übergehen. Alle drei Dioxime liefern mithin, bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt, denselben um 2 Wasserstoffatome ärmeren Körper

$$\begin{array}{c} C_6H_5-C=N-O \\ | \qquad\quad | \\ C_6H_5-C=N-O \end{array},$$

ein Verhalten, das sich ungezwungen nur dann erklären lässt, wenn man allen drei Oximen, auch ihren Oximidogruppen, dieselbe Structur zuschreibt.

Bestimmung des Moleculargewichts.

Zur Ermittlung der Moleculargrösse des γ-Dioxims und seiner Derivate diente, wie in den analogen Fällen, die Raoult'sche Methode. Da das Moleculargewicht des α- und β-Dioxims an ihren Acetylverbindungen festgestellt worden war, wurde auch hier die Acetylverbindung untersucht. Die gefundenen Werthe weisen deutlich auf das einfache Moleculargewicht hin und schliessen die Annahme einer Polymerie völlig aus.

Der Erstarrungspunkt des angewandten Eisessigs lag bei 16.495°.

I. 0.639 g Substanz in 42.7 g Eisessig gaben eine Depression von 0.195°.

II. 1.046 g Substanz in 42.7 g Eisessig gaben eine Depression von 0.315°.

	Berechnet für $C_{18}H_{16}N_2O_4$	Gefunden I.	Gefunden II.
Depressionscoëfficient	0.120	0.130	0.129
Moleculargewicht	324	299	303

Nachdem durch die im Vorstehenden mitgetheilte Untersuchung die Existenz eines dritten structurgleichen Dioxims des Benzils mit Sicherheit nachgewiesen worden ist, sind zur Zeit fünf Oxime des Benzils bekannt, nämlich drei Dioxime und zwei Monoxime. Der besseren Uebersicht halber mögen nachstehend die Schmelzpunkte dieser Körper sowie ihrer zugehörigen Acetylverbindungen zusammengestellt werden.

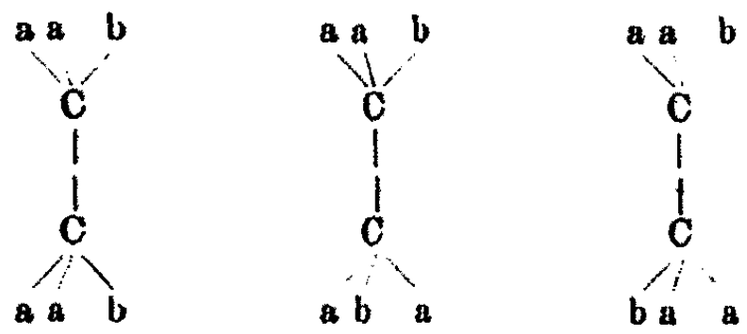
	Monoxim	Acetylmonoxim	Dioxim	Acetyldioxim
α	137°—138°	61°—62°	237°	147°—148°
β	—	—	207	124—125
γ	113—114	78—79	164°—166°	114—115

Wie man sieht, fehlt bis jetzt noch ein β-Monoxim, d. h. ein Monoxim, welches bei weiterer Behandlung mit Hydroxylamin das β-Dioxim vom Schmelzpunkt 207° liefert. Wie wir in unserer Abhandlung über zwei isomere Benzilmonoxime kurz erwähnten, liegen

bereits Andeutungen für die Existenz eines dritten Benzilmonoxims vor, und es wird daher unsere nächste Aufgabe sein, weitere auf die Auffindung und Darstellung dieser Verbindung gerichtete Versuche zu unternehmen.

Schlussbetrachtung.

Die vorstehend beschriebenen Isomerien erklären sich in ungezwungenster Weise durch unsere stereochemische Hypothese, welche in den Schemen



ihren Ausdruck findet. Dass derartige Isomerien sich gerade bei den Derivaten des Benzils, unter keinen Umständen aber bei den entsprechenden des Benzophenons zeigen, ist ein schwer wiegendes Argument zu Gunsten unserer Auffassung, nach welcher die Isomerie durch die räumliche Lage der mit dem Kohlenstoffpaar verbundenen Gruppen bedingt wird.

Offenbar aber giebt es in der Reihe der Oxime noch ganz andere Arten der Isomerie, welche mit den von uns untersuchten Fällen nichts gemein haben, bei denen der Grund der Verschiedenheit vielmehr auf abweichender Structur der stickstoffhaltigen Gruppen beruht. Eines der Beispiele für die letztere Art der Isomerie bieten nach den Versuchen von Beckmann[1]) die beiden isomeren Aldoxime des Bittermandelöls, welche, wie derselbe nachgewiesen hat, zwei verschieden constituirte Oximidogruppen besitzen. Bei Körpern, welche dem Benzil analog sind und daher für unsere Untersuchung in Betracht kommen (Acetoxime), ist eine derartige Isomerie indessen trotz sorgfältigsten Suchens niemals gefunden worden. Es ist daher wahrscheinlich, dass für das Zustandekommen dieser Isomerie der mit dem Kohlenstoffatome der Aldoximgruppe verbundene Wasserstoff, $C_6H_5-C\begin{cases}N.OH\\H\end{cases}$, wesentlich ist. In der That verschwindet die Fähigkeit der Bildung solcher Isomeren, sobald man diesen Wasserstoff durch ein Alkyl ersetzt, denn das Acetophenon ist nach den

---

[1]) Diese Berichte XXII, 429.

Versuchen Beckmann's nicht mehr im Stande, zwei isomere Oxime zu liefern.

Allein ausser dieser Isomerie bestehen noch Verschiedenheiten von ganz anderer Natur, wie die Auffindung unserer basischen und nicht basischen Methyläther der Benzildioxime[1]), die Existenz isomerer Aether des Acetoxims (Beckmann[2])), endlich die Erkenntniss des Bestehens isomerer Trialkylhydroxylamine (Walder[3]), Behrend[4])) zeigt. Die hier angedeuteten Facta bedürfen ohne Zweifel noch, bevor eine eingehende theoretische Discussion derselben möglich ist, einer gründlichen experimentellen Untersuchung. Wir wollen daher heute mit Bezug auf diese Thatsachen nur eine kurze Bemerkung anfügen.

Es giebt nur eine salpetrige Säure, aber es giebt zwei Arten von Alkylverbindungen derselben, die Nitrokörper und die Salpetrigsäureester.

Es giebt nur ein Hydroxylamin, aber es giebt isomere Tribenzylhydroxylamine.

Es giebt nur eine Art von Acetoximen, aber es giebt zwei Reihen von Alkyläthern derselben.

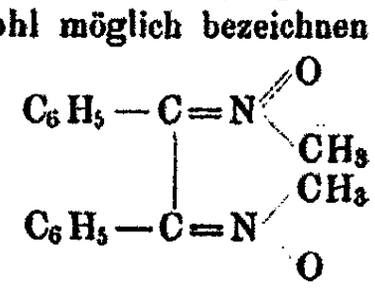
Während die erst erwähnte Isomerie ihre genügende Erklärung in der verschiedenen Bindungsweise der einzelnen Elemente der isomeren Verbindungen findet, indem die Alkylgruppe im einen Falle direct, im anderen dagegen durch Vermittelung eines Sauerstoffatomes mit dem Stickstoff in Verbindung steht, ist eine derartige Erklärungsweise doch in den anderen Fällen nicht möglich. Erwägt man aber, dass von den Tribenzylhydroxylaminen das eine basisch, das andere dagegen indifferent ist und sich derselbe Unterschied bei den Alkyläthern der Benzildioxime wiederholt, so wird man zu der Vermuthung gedrängt, dass diese Art der Isomerie auf das Vorkommen von einerseits dreiwerthigem, andererseits fünfwerthigem Stickstoff zurückzuführen ist. In der That ist es leicht verständlich, dass ein Trialkylhydroxylamin von der Formel $N\begin{cases}O-R\\R\\R\end{cases}$, wie das Hydroxylamin selbst, basischer Natur ist, während ein Isomeres desselben von der Structur $N\begin{cases}=O\\(R)_3\end{cases}$ sich nicht wohl mit Säuren zu verbinden im Stande sein wird. Eine ähnliche Annahme erscheint auch für die

[1]) Ibid. XXI, 3514.
[2]) Ibid. XXII, 439.
[3]) Ibid. XIX, 1631.
[4]) Ibid. XXII, 386.

beiden Paare isomerer Methyläther des α- und β-Benzildioxims nicht ausgeschlossen. Die einen verbinden sich mit Salzsäure und erweisen sich als einfache Abkömmlinge der Oxime, indem sie durch Spaltung mit Salzsäure in Benzil übergeführt werden. Die Structur

$$\begin{array}{l} C_6H_5-C=N-O.CH_3 \\ \quad\quad\quad\;\; | \\ C_6H_5-C=N-O.CH_3 \end{array}$$

kann daher für sie wohl nicht bezweifelt werden. Ihre Isomeren sind dagegen nicht befähigt, sich mit Salzsäure zu verbinden; sie verhalten sich aber auch nicht den Oximen ähnlich, da sie durch hydrolytische Spaltung nicht in Benzil verwandelt, sondern vielmehr unter Bildung von Benzoësäure zerstört werden, während sie bei energischer Reduction (Jodwasserstoffsäure und Phosphor) glatt Dibenzyl liefern. Unter Zugrundelegung der obigen Betrachtungsweise wird man es als wohl möglich bezeichnen dürfen, dass ihre Structur durch die Formel



wiedergegeben wird. Doch sind für sie auch andere Formeln, wie z. B.

$$\begin{array}{l} C_6H_5-C-N-O.CH_3 \\ \quad\quad\quad\;\; \| \quad | \\ C_6H_5-C-N-O.CH_3 \end{array}$$

u. a. in Betracht zu ziehen.

Ein eingehendes experimentelles Studium wird die Berechtigung unserer Annahme zu prüfen haben. Heute lag uns nur daran, hervorzuheben, dass die neuen Arten von Structurisomerien, welche in der Reihe der Hydroxylaminderivate aufgefunden worden sind, durch wesentlich andere Ursachen bedingt sind, als die Isomerie der beiden Benzilmonoxime und der drei Benzildioxime, für welche, wie wir glauben, die von uns aufgestellte stereochemische Hypothese zur Zeit die geeignetste Erklärung gewährt.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

149. Arthur G. Green: Ueber isomere Sulfosäuren des β-Naphtylamins.

(Eingegangen am 30. December.)

Bei der Sulfurirung des β-Naphtylamins werden unter verschiedenen Umständen vier isomere Monosulfosäuren erhalten [α (Badische), β (Brönner's), γ (Dahl's) und δ (Bayer's)], doch ist unsere Kenntniss bezüglich derselben noch sehr unvollkommen.

Erhitzt man β-Naphtylamin mit 3—3½ Theilen seines Gewichts gewöhnlicher Schwefelsäure auf 100—105°, so erhält man eine Mischung, welche nach Dahl (Deutsche Reichspatente No. 29084, 32271 und 32276) aus α-, β- und γ-Säuren im ungefähren Verhältniss von 50 pCt. α-, 10 pCt. β- und 40 pCt. γ-Säure besteht. Diese können von einander mit Hülfe der verschiedenen Löslichkeiten ihrer Natriumsalze in Alkohol und der Baryumsalze in Wasser getrennt werden. Das Verhältniss der verschiedenen Isomeren wechselt sehr mit der Temperatur, bei welcher die Reaction statthat; derart vermindert sich die Menge der α-Säure beträchtlich, wenn man die obige Schmelze einige Zeit auf 120° erhitzt, während die der β-Säure wächst. Andererseits bilden sich, durch kurze Zeit dauerndes Sulfuriren mit rauchender Schwefelsäure (20 pCt. Anhydrid) auf 70—80°, etwa 70 pCt. der γ- und 30 pCt. der α-Säure, aber nur Spuren der β-Säure. Ein ähnliches Gemisch entsteht nach Dahl (Deutsches Reichspatent No. 32276) durch zwei- oder dreitägige Behandlung von β-Naphtylaminsulfat mit gewöhnlicher Schwefelsäure bei 15—20°. Durch Erhitzen von saurem β-Naphtylaminsulfat auf 200—210° erhält man ein Product, welches hauptsächlich aus der β-Säure besteht (Liebmann, Monit. Scientifique 1885, 1043). Erhitzt man β-Naphtylaminsulfat (1 Theil) mit 3 Theilen gewöhnlicher Schwefelsäure auf 160—170° eine Stunde hindurch, so wird eine Mischung von ungefähr gleichen Theilen β- und δ-Säuren erhalten (Bayer und Duisberg, diese Berichte XX, 1426; G. Schultz, diese Berichte XX, 1358; A. Weinberg, diese Berichte XX, 2906 und 3353).

In den Constitutionsformeln, welche man gewöhnlich diesen vier Isomeren zuertheilt, enthalten die α- und γ-Säuren die Sulfogruppe in der α-Stellung, die β- und δ-Säuren dagegen in der β-Stellung. Dies erklärt den Einfluss der Temperatur bei ihrer Bildung; denn auch bei den α- und β-Sulfosäuren des Naphtalins werden diejenigen Säuren, welche die Sulfogruppe in der α-Stellung besitzen (α- und γ-Säuren), bei niedrigen Temperaturen gebildet, während die mit der Sulfogruppe in β-Stellung (β- und δ-Säuren) bei höheren Temperaturen entstehen.

Producte der Sulfurirung des β-Naphtylamins bei 100 bis 105°. β-Naphtylamin wurde mit dem 3 bis 3½fachen seines Gewichts gewöhnlicher Schwefelsäure 5 bis 6 Stunden hindurch auf 100 bis 105° erhitzt und die Schmelze in Wasser gegossen. Zur Trennung der isomeren Säuren wurde die von Dahl angegebene Methode benutzt, welche sich als durchaus genügend erwies. Die Säuren wurden in ihre Natriumsalze verwandelt und eine Stunde mit sechs bis sieben Theilen 90procentigen Alkohols gekocht. Der unlösliche Rückstand besteht nach dem Abpressen und schliesslicher Extraction aus dem reinen Natriumsalz der α-Säure. Aus dem Natriumsalz wurde die α-Säure wohl krystallisirt in der Form prismatischer Tafeln erhalten. Es wurde zu diesem Zwecke in siedendem Wasser gelöst und mit etwas Ammoniak und der gerade zur Fällung genügenden Menge Essigsäure versetzt: beim Abkühlen krystallisirt die α-Säure aus. Die Fällung mit Essigsäure aus ammoniakalischer Lösung erwies sich als vorzüglicher Weg, um alle diese isomeren Säuren in wohl krystallisirter Form zu erhalten. Aus dem alkoholischen Filtrat, welches die β- und γ-Säuren enthielt, wurde der Alkohol abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Salzsäure gefällt. Die niedergeschlagenen Sulfosäuren wurden mit Baryumhydrat neutralisirt und auskrystallisiren gelassen. Es schied sich hierbei ein wenig lösliches Baryumsalz aus, während die Mutterlauge das leicht lösliche Baryumsalz der γ-Säure enthielt; aus diesem wurde die γ-Säure durch Salzsäure in Freiheit gesetzt und durch Fällung mit Essigsäure in Form von schmalen Platten rein erhalten. Das wenig lösliche Baryumsalz wurde durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Nach Dahl besteht es nur aus dem Salz der β-Säure, indessen beweisen meine Versuche, dass es ein Gemisch von etwa gleichen Theilen β- und δ-Salz ist. Durch wiederholte fractionirte Umkrystallisationen aus heissem Wasser liessen sich die beiden Säuren trennen. Die eine löslichere wurde durch Aussehen, Eigenschaften, sowie ihre Natrium- und Ammonium-Salze als identisch mit der δ-Säure befunden, welche nach Bayer's Methode durch Sulfuriren bei 170° erhältlich ist. Die δ-Säure lässt sich auch aus dem Natriumsalz gewinnen, welches beim Abkühlen der heissen alkoholischen Lösung der gemischten Natriumsalze auskrystallisirt. Dies ist nach Dahl das Natriumsalz der β-Säure, doch scheint es meinen Versuchen zufolge fast ganz aus dem Salz der δ-Säure zu bestehen. Dass die δ-Säure sowohl, wie auch die β-Säure sich unter den Producten der Sulfurirung bei 100° befinden würden, konnte füglich erwartet werden, da ja auch beide α- und γ-Säuren, welche wahrscheinlich die ersten Einwirkungsproducte sind, beim weiteren Erhitzen mit Schwefelsäure in Gemische von β- und δ-Säuren übergeführt werden.

Die Ammoniumsalze der vier Säuren sind sehr charakteristisch. Das Salz der α-Säure bildet leicht lösliche, breite, derbe Prismen; das der γ-Säure ausserordentlich lösliche Tafeln, das δ-Salz besteht aus mässig löslichen, schmalen Platten, während das β-Salz, welches das am wenigsten lösliche von allen ist, in schönen, breiten, dünnen Platten auskrystallisirt, welche oft ein bis zwei Zoll lang sind und violette Fluorescenz besitzen. Das Ammoniumsalz der β-Säure lässt sich sehr gut zum Nachweis der β-Säure und zur Trennung von der δ-Säure benutzen.

Das Natriumsalz der β-Säure krystallisirt in flachen Nadeln, welche, wenn lufttrocken, zwei Moleküle Wasser enthalten (nach Angaben von Forsling, diese Berichte XX, 77). Das Natriumsalz der δ-Säure krystallisirt in Platten (nach Bayer in Nadeln, diese Berichte XX, 77). Bezüglich der Krystallformen der freien Säuren ist schon erwähnt worden, dass die α-Säure in breiten Tafeln, die γ-Säure aber in schmalen Platten krystallisirt. Die δ-Säure bildet, aus welcher Quelle sie auch immer herstammen mag, stets sehr feine voluminöse Nadeln (durch Bayer und andere festgestellt). Ist sie gänzlich säurefrei, so ist sie mässig löslich in Wasser. Da auf die neben der β-Säure entstehende δ-Säure (ob durch Sulfuriren bei 100° oder aus der β-Naphtolsulfosäure erhalten) bis jetzt nicht gefahndet wurde, so ist die Vermuthung naheliegend, dass die β-Säure kaum jemals ganz rein erhalten worden ist. Dass dies in der That der Fall ist, scheint die Thatsache zu beweisen, dass die β-Säure als in schimmernden Platten krystallisirend beschrieben wird (welche gerade als sehr charakteristisch angesehen werden), während ich fand, dass sie aus dem reinen Ammoniumsalz dargestellt stets in prismatischen Nadeln krystallisirt. Um zu beweisen, dass der Unterschied der krystallinischen Formen einer Spur von δ-Säure zugeschrieben werden muss, fügte ich eine geringe Menge von δ-Säure zu einer alkalischen Lösung von reiner β-Säure (Nadeln); wurde nun aus heisser Lösung mit einer Säure gefällt, so schied sich das Ganze in seidigen Platten aus.

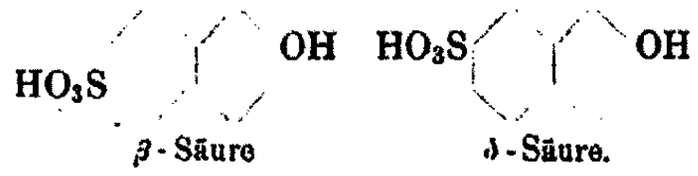
β-Naphtylaminsulfosäuren aus β-Naphtolsulfosäuren.

Gewöhnlich nimmt man an, dass sich durch Sulfuriren von β-Naphtol unter wechselnden Bedingungen nur zwei Sulfosäuren bilden, d. i. Bayer'sche und Schäffer'sche Säure, von welchen die erstere das Hauptproduct bei niedriger, die letztere das bei hoher Temperatur ist. In Anbetracht der analogen Reactionen, welche Hydroxyl- und Amidogruppen aufweisen, war es mir wahrscheinlich, dass das β-Naphtol — entsprechend dem Verhalten des β-Naphtylamins — beim Sulfuriren bei niedriger Temperatur ein Gemisch von zwei α-Sulfosäuren (α- und γ-) und bei höherer Temperatur zwei β-Sulfosäuren (β- und δ-) ergeben

würde. Unter dieser Voraussetzung suchte ich nach einem Beweise für die Gegenwart einer anderen Säure als Begleiterin der β-Säure. Das zur Untersuchung herangezogene Product war die β-Naphtolsulfosäure, welche man nach Armstrong's Methode durch Erhitzen molecularer Mengen von β-Naphtol und 100procentiger Schwefelsäure auf 100° erhält. Die so gewonnene Säure wird gewöhnlich als identisch mit der Schäffer'schen Säure angesehen. Da die Trennung der β-Naphtolsulfosäuren sehr schwierig ist, während die der β-Naphtylaminsulfosäuren verhältnissmässig leicht von statten geht, so verwandelte ich die Naphtolsulfosäuren in die Naphtylaminsulfosäuren durch Behandlung mit Ammoniak und trennte die letzteren.

100 g β-Naphtol wurden mit 70 g 100 procentiger Schwefelsäure während zwei bis drei Stunden auf 100—105° erhitzt; die Reaction war vollendet, sobald die Schmelze zu einer harten Masse der Sulfosäure erstarrt. Sie wurde in Wasser gelöst, mit Natriumcarbonat neutralisirt (von einer geringen Menge theeriger Substanz, welche ungelöst zurückblieb, wurde abfiltrirt), und das Natriumsalz durch Natriumchlorid gefällt. Oder die heisse Lösung wurde mit Ammoniak neutralisirt, worauf beim Abkühlen das schwer lösliche Salz umkrystallisirte. Die Ausbeute an Ammoniumsalz betrug ungefähr 110 g. Die Ueberführung in β-Naphtylaminsulfosäure geschah durch Erhitzen mit Ammoniakwasser unter Druck auf 250—280°. Das Product wurde mit Schwefelsäure niedergeschlagen und sorgfältig durch fractionirtes Fällen und Umkrystallisiren der Ammoniumsalze einer Reihe von Reinigungsoperationen unterzogen, wodurch reine β- und δ-Sulfosäure daraus isolirt werden konnten, welche die sämmtlichen oben beschriebenen Eigenschaften besassen. Die β-Säure krystallisirte in prismatischen Nadeln, ihr Ammoniumsalz in breiten dünnen Platten und ihr Natriumsalz in flachen Nadeln. Die δ-Säure krystallisirte in sehr feinen Nadeln, ihr Ammoniumsalz sowie das Natriumsalz in schmalen Platten.

Es ist hierdurch bewiesen, dass die β-Naphtolsulfosäure, welche man nach Armstrong's Methode erhält, ein Gemisch von β- und δ-Sulfosäuren ist, deren Constitution wahrscheinlich durch die folgende Formel veranschaulicht wird:



β-Säure δ-Säure.

Ob die γ-Säure sich neben der α-Säure unter den Producten der Sulfurirung des β-Naphtols bei niedriger Temperatur vorfindet, habe ich bis jetzt noch nicht untersucht, doch hoffe ich dies in nicht zu langer Zeit thun zu können.

London, Atlas Works.

150. Heinrich Biltz und Victor Meyer: Ueber die Dampfdichtebestimmung einiger Elemente und Verbindungen bei Weissgluth.

(Eingegangen am 15. März.)

Die Untersuchungen, die J. Mensching und der Eine von uns vor etwa zwei Jahren über die Gasdichte sehr schwer flüchtiger Körper angestellt haben, wurden damals nach Erreichung der höchsten, ihnen zu jener Zeit für das angewandte Verfahren zugängigen Temperaturen — ca. 1400° — abgebrochen, da keine wesentlichen Resultate nach den erhaltenen zu erwarten waren. Der Güte des Hrn. Prof. Nilson in Stockholm verdanken wir die Kenntniss eines von ihm noch nicht in seinen Einzelnheiten publicirten Verfahrens, welches in bequemer Weise gestattet, die Maximaltemperatur eines guten Perrot'schen Gasofens auf 1650—1700° C. zu steigern. Unter Anwendung dieses neuen Erhitzungsverfahrens haben wir die Untersuchungen wieder aufgenommen, da es von höchstem Interesse sein musste, das Verhalten von Körpern, die bis oberhalb 1400° untersucht waren, bei einer etwa 200—300° höher liegenden Temperatur zu studiren.

Die Temperatur wurde auf luftthermometrischem Wege unter Anwendung der Porcellanbirne als Luftthermometer in der Weise bestimmt, dass das ausgetretene Gasvolumen in einer Gasbürette, die in 200 ccm getheilt ist, aufgefangen wurde. Ein Compensator nebst einer zweiten kleineren Gasbürette eliminirte den durch die geringere Temperatur des Halstheils hervorgebrachten Fehler.

Dass die innen und aussen glasirten Porcellanbirnen der Berliner Porcellanmanufactur bei der Versuchstemperatur für die Flammengase des Ofens impermeabel sind, wurde durch einen besonderen Versuch constatirt. Obwohl sie bedeutend erweichen, halten sie dennoch der hohen Temperatur stand, wenn man dafür sorgt, dass der innere und äussere Druck gleich ist. Bei unseren Versuchen wurde die Birne, um ihre Widerstandsfähigkeit zu erhöhen, mit einem Platinblech umwickelt; sie zeigte übrigens vor und nach den Versuchen dasselbe Volumen.

Die Dichtebestimmung wurde so ausgeführt, dass der Apparat bei Zimmertemperatur mit Stickstoff gefüllt und nach dem Einbringen der Substanz in die Fallvorrichtung geschlossen wurde. Dadurch wurde der völlige Ausschluss von Sauerstoff aus der Birne bewirkt. Ein wenn auch nur momentanes Oeffnen des erhitzten Apparates bei Substanzen, deren Natur die Anwesenheit von Luftspuren verbietet, ist überhaupt absolut unzulässig.

J. Mensching und V. Meyer konnten bei ca. 1450°

Wismuth

nicht in erheblichem Masse verflüchtigen. Bei der uns jetzt zu Gebote stehenden Temperatur jedoch verdampft es rasch und eine Dichtebestimmung ist leicht möglich. Dieselbe führte zu den Werthen 11.983 und 10.125 (gef. zwischen 1600 und 1700°), während die Dampfdichte für Bi_1 sich zu 7.2, die für Bi_2 zu 14.4 berechnet. Offenbar ist eine constante von der Temperatur unabhängige Dichte noch nicht erreicht; aber das geht aus den Versuchen hervor, dass das Wismuthmolekül kleiner ist als der Formel Bi_2 entspricht, folglich ebenso wie das des Quecksilbers, Cadmiums, Zinks nur aus einem Atom besteht.

Dichtebestimmungen des

Phosphors

stellten den Verlauf der Dissociation des Phosphormoleküls bei hoher Temperatur mit grösserer Genauigkeit fest als dies bisher geschehen war, führten aber insofern zu keinem Endresultat, als weder die dem Werth P_2, oder einem kleinen Werthe entsprechenden Dichtezahlen erhalten wurden. Die Resultate sind 3.632 (gef. bei 1484°), 3.226 (gef. bei 1677°), 3.147 (gef. bei 1708°).

Zu einem gleichen Ergebniss führte die Untersuchung der Dampfdichte des

Antimons,

für welches die Werthe 10.743 (bei 1572° C.) und 9.781 (bei 1640°) gefunden wurden, während sich 8.25 als die Dampfdichte des als zweiatomig angenommenen Antimonmoleküls berechnet. Die von V. Meyer und J. Mensching gezogene Schlussfolgerung, dass das Antimonmolekül Sb_2 oder Sb_1 sei, wird dadurch nicht erweitert.

Beim

Arsen

erhielten wir Resultate, die ziemlich genau auf eine Moleculargrösse As_2 (D.D = 5.20) stimmen, nämlich 5.45 (gef. bei 1714°) und 5.371 (gef. bei 1736°). Natürlich lässt sich ohne Versuche, die bei noch höherer Temperatur angestellt werden müssten, nicht entscheiden, ob diese Werthe nur Dissociationswerthe sind, oder ob man aus ihnen auf Moleküle der Formel As_2 schliessen darf.

Auch

Thallium

verdampfte bei unseren Versuchen in nicht unerheblichem Maasse. Bei zwei Bestimmungen erhielten wir die Werthe 16.115 (gef. bei 1636°) und 14.248 (gef. bei 1728°), während die dem Molekül Tl_2 entsprechende Dichte 14.167 ist. Eine volle Lösung hat also auch die Frage nach der Grösse des Thalliummoleküls hierdurch nicht gefunden,

indem es unentschieden bleibt, ob dasselbe durch die Formel Tl_1 oder Tl_2 auszudrücken ist.

Besonderen Werth legen wir auf zwei Dichtebestimmungen des

Kupferchlorürs.

Nach den bisherigen Untersuchungen von V. und C. Meyer, sowie V. Meyer und J. Mensching waren bei Temperaturen bis 1450° Zahlen erhalten worden, welche der Moleculargrösse Cu_2Cl_2 entsprechen. Bei unserer Versuchstemperatur (16—1700°) wurden von uns die Werthe 6.6035 (bei 1691°) und 6.441 gefunden, während sich für Cu_2Cl_2 6.825 berechnet. Eine bestimmte Andeutung für das Eintreten einer Dissociation zu Molekülen CuCl fehlt daher selbst bei diesen extremen Hitzegraden. — Auch das

Chlorsilber

haben wir in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen. Während V. Meyer und J. Mensching bei 1400° noch keine merkliche Vergasung beobachteten, verdampft dasselbe bei unseren Versuchen mit genügender Schnelligkeit, um die Dichtebestimmung zu ermöglichen. Wir erhielten den Werth 5.698 bei 1735°, während 4.965 die der Moleculargrösse AgCl entsprechende Dichte ist. Eine völlige Vergasung ist also noch nicht eingetreten; jedoch ist die Molecularformel AgCl nicht bewiesen, da die erhaltenen Werthe viel kleiner sind, als die für Ag_2Cl_2 berechneten.

Die Untersuchungen von J. Scott, welcher Chlorsilber merkwürdigerweise in einem — nicht einmal durch Porcellan vor den Flammengasen geschützten — Platingefäss verdampfte und dabei die Formel AgCl bewiesen zu haben glaubt, kommen wohl nicht in Betracht, da jedermann weiss, dass Chlorsilber durch Platin bei hohen Temperaturen unter Bildung einer Platinsilberlegirung zersetzt wird.

Auch

Schwefel, Jod, Quecksilber

haben wir auf die Constanz ihrer Dichte bei unserer Versuchstemperatur untersucht und, wie nicht anders zu erwarten war, Werthe gefunden, die die Moleculargrössen S_2, J, Hg auch bei dieser hohen Temperatur beweisen.

Eine ausführliche Beschreibung unserer Versuche sowie der angewandten Messapparate beabsichtigen wir demnächst in der Zeitschrift für physikalische Chemie zu veröffentlichen.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

Berichtigungen:

Jahrg. XXII, No. 4, S. 473, Z. 1 v. u. lies: »Benzildioxime« statt »Benzyldioxime«.

» » » 4, » 476, » 9 v. u. lies: »$C_{18}H_{22}N_4O_4$« statt »$C_{18}H_{22}N_4O_5$«.

Nächste Sitzung: Montag, 25. März 1889, 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. März 1889.

Vorsitzender: Hr. A. Pinner.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Grabowcki, Ignaz, } Mülhausen i. E.
Skawinski, Thadäus, }
Schnaible, John Frederic, } Lafayette, Ind., U.S.A.;
Spitzer, George, }
Nevinny, Dr. Josef, Wien;
Brückner, Dr. Carl, Aschaffenburg;
Hegler, Robert, München;
Kay, J. Taylor, Manchester (England);
Kautz, Dr. Heinrich, Frankfurt a. M.;
Müller, W. Otto, Tübingen;
Ehrhartt, R., Göttingen;
Zaertling, R., Charlottenburg;
Markfeldt, Dr. O., } Berlin.
Mellin, E., }
Neumark, Moritz, }

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Udrańszky, Dr. Ladislaus von, Privatdocent, } Freiburg i. B. (durch E. Baumann und F. Tiemann);
Antonsieth, Dr. Wilh., Assistent, }
Pastrovich, Peter, Millykerzenfabrik, Liesing b./Wien (durch H. Schwarz und F. Tiemann);
Blank, P., Blumenthalstr. 10 pt., } Berlin (durch C. Liebermann und A. Bistrzycki);
Sowiński, W. von, Gartenstr. 157, }

Drossbach, Paul, Matzdorff, Albert, Hoeppe, Georg, } Univ.-Labor. Breslau { (durch Th. Poleck und V. v. Richter);

Koefoed, J., Assist. a. chem. Labor. d. polytechn. Lehranstalt, Kopenhagen (durch J. Kjeldahl und S. M. Jörgensen);

Niemilowicz, Dr. Ladislaus, Oberarzt und Assistent am Labor. d. K. K. Militair-Sanitäts-Comité's, Wien (durch J. Herzig und G. Goldschmiedt);

Bodewig, Anton, Insinger, Friedr. Gust., Hagemann, Theod., } anorg. Lab. d. techn. Hochschule, Aachen (durch A. Classen und G. Magdeburg);

Irish, William M., Ballantine, John H., Young, Stewart W., Kortright, Frederic L., Viall, William A., Mac Kay, Philip A., Jessel, Henry, Bensley, Charles S., } Cornell University, Ithaca, N.-Y., U. S. A., (durch Sp. B. Newbury und W. R. Orndorff);

Bauer, Emil, Chemiker der Koliner Actien-, Spiritus- und Pottaschefabrik, na náměsti ĭ. 45, Kolin a. Elbe (Böhmen) (durch O. Völker und F. Tiemann).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

23. Fehling, H. v. Neues Handwörterbuch der Chemie. Fortgesetzt von Carl Hell. Bd. V. Lfrg. (Purpurine-Pyridincarbonsäuren).

609. Tiemann, F. und Gärtner, A. Die chemische und mikroskopisch-bakteriologische Untersuchung des Wassers. Zugleich als 3. Aufl. von Kubel-Tiemann's Anleitung zur Untersuchung von Wasser. Braunschweig 1889.

Der Vorsitzende:
A. Pinner.

Der Schriftführer:
I. V.
W. Will.

Mittheilungen.

151. R. Anschütz: Ueber Reissert's Anilbernsteinsäure und Anilpropionsäure, ein Beitrag zur Kenntniss der Oxanilsäure.

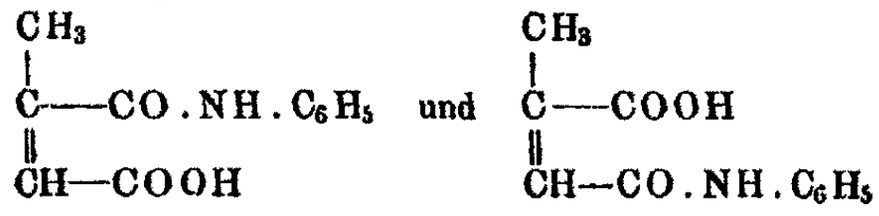
(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 16. März.)

In meiner letzten Abhandlung [1]) wies ich einerseits die von Hrn. Reissert [2]) gegen meine Auffassung [3]) seiner Pyranilpyroïnsäure als Mesaconanilsäure geltend gemachten Einwände zurück, andrerseits zeigte ich, dass Bildungsweise, Eigenschaften und Zersetzungsproducte der Mesaconanilsäure meine Ansicht von der Constitution dieser Säure stützen.

In einer unmittelbar hinter meiner Abhandlung gedruckten Bemerkung entgegnet mir Hr. Reissert Folgendes: »Ich habe früher bereits hervorgehoben, dass der wichtigste Beweis für die Richtigkeit der von mir verfochtenen Ansicht auf der Erkenntniss der Constitution der Oxydationsproducte, der Anilbernsteinsäure, resp. Anilpropionsäure beruht und gerade dieser Punkt ist von Hrn. Anschütz nicht discutirt worden.« Den Grund, warum dieser Punkt nicht von mir erörtert worden ist, giebt Hr. Reissert in dem folgenden Satz seiner Bemerkung selbst an. Ich hielt es nämlich wie Hr. Reissert für nothwendig, »das Studium der erwähnten Verbindungen wieder aufzunehmen, um die Constitution derselben einer erneuten Prüfung zu unterziehen«. Da Hr. Reissert in erfreulicher Uebereinstimmung mit mir eine erneute Prüfung der Constitution der Anilbernsteinsäure für nöthig hielt, so wird er wohl auch einsehen, dass ich die Bildung einer Substanz, deren Constitution ich für unerwiesen ansah, nicht zur Ableitung der Constitution der Muttersubstanz verwenden durfte.

Dagegen habe ich meiner Meinung nach den unanfechtbaren Nachweis geliefert, dass die sog. Pyranilpyroïnsäure eine Anilsäure ist, die sich von der Mesaconsäure ableitet. Man hat nur noch die Wahl zwischen den folgenden Formeln:



[1]) Diese Berichte XXI, 3252.
[2]) Diese Berichte XXI, 1942.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 246, 115.

Hr. Reissert hat die Mesaconanilsäure (Pyranilpyroïnsäure) in der Meinung sie sei γ-Ketotetrahydrochinaldincarbonsäure mit Kaliumpermanganat oxydirt und dabei die früher von ihm für γ-Keto-α-oxytetrahydrochinolin-α-carbonsäure gehaltene, neuerdings für Anilbernsteinsäure erklärte Substanz isolirt, der er jetzt die Formel zuertheilt:

$$\begin{array}{l} C_6H_5N = C\text{——}COOH \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad CH_2\text{—}COOH \end{array} = \text{Anilbernsteinsäure.}$$

Es ist einleuchtend, dass eine Säure dieser Constitution nicht aus Mesaconanilsäure durch Oxydation entstehen kann. So lange mir eigene Versuche fehlten, war es daher meine Aufgabe mir zunächst auf Grund von Hrn. Reissert's Angaben über die Eigenschaften der sog. Anilbernsteinsäure eine Vorstellung von der Structur dieser Säure zu bilden, die einerseits mit Hrn. Reissert's Beobachtungen und andrerseits mit ihrer Entstehung aus Mesaconanilsäure vereinbar war. Besonderen Werth glaubte ich auf den von Hrn. Reissert ausführlich besprochenen leichten Zerfall der sog. Anilbernsteinsäure in Oxanilsäure und Essigsäure legen zu müssen. Im Vertrauen auf die Zuverlässigkeit dieser Beobachtung sprach ich die Vermuthung aus, die Anilbernsteinsäure möchte Oxanilessigsäure sein:

$$\begin{array}{l} COCONHC_6H_5 \\ | \\ CH_2COOH \end{array} = \text{Oxanilessigsäure.}$$

Nach diesen einleitenden Bemerkungen gehe ich zu der Darlegung der Resultate meiner Untersuchungen über. Eine gewisse Ausführlichkeit wird sich dabei leider nicht vermeiden lassen. Liebig hatte gewiss recht, wenn er die Ansicht aussprach: »Nichts ist schwerer als die einfachste Thatsache durch das Experiment festzustellen«; aber ebenso recht hat Kekulé, wenn er beifügt: »noch schwerer aber ist es, falsche Angaben anderer experimentell zu widerlegen«.

Bei der Lösung des experimentellen Theiles meiner Aufgabe hatte ich mich wiederum der sachkundigen Hülfe des Hrn. stud. chem. Ferdinand Hensel zu erfreuen, dem ich für seine hingebende Ausdauer auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen möchte.

Um die Frage nach der Constitution der sog. Anilbernsteinsäure einer raschen Entscheidung entgegenzuführen, stellten wir zunächst das Silbersalz der Säure dar um Jodäthyl auf dasselbe einwirken zu lassen. Nach Hrn. Reissert's Auffassung hätte unter diesen Bedingungen der Diäthyläther der Anilbernsteinsäure entstehen sollen. Wir erwarteten den Monäthyläther der Aethyloxanilessigsäure zu erhalten. Die von Hrn. Reissert hervorgehobene Spaltung der sog. Anilbernsteinsäure durch Wasser in Oxanilsäure und Essigsäure schien unter

diesen Umständen so gut wie ausgeschlossen. Wir fällten also die Lösung der Oxydationsproducte des mesaconanilsauren Natriums direct mit Silbernitratlösung. Das mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschene, im Vacuumexsiccator völlig getrocknete Silbersalz der sog. Anilbernsteinsäure behandelten wir hierauf im geschlossenen Rohr bei 100° mit überschüssigem Jodäthyl. Zu unsrer Ueberraschung erhielten wir auf diese Weise nur den bekannten, bei 66—67° schmelzenden Aethyläther der Oxanilsäure, neben etwas in den alkoholischen Mutterlaugen verbleibendem Oxalsäureäthyläther. Nicht einmal der Geruch nach Essigäther konnte wahrgenommen werden. Der Versuch wurde in grösserem Maassstab wiederholt; der Erfolg war derselbe.

Dieses Resultat machte mich an meiner Auffassung von Hrn. Reissert's Anilbernsteinsäure als Oxanilessigsäure irre. Ehe ich jedoch zur Besprechung meiner weiteren eignen Versuche übergehe, möchte ich Hrn. Reissert's Angaben über die Eigenschaften der sog. Anilbernsteinsäure und der daraus von Hrn. Reissert dargestellten sog. β-Anilpropionsäure etwas näher beleuchten. Bei einer eingehenden Vergleichung dieser Angaben fiel mir die grosse Aehnlichkeit der beiden genannten Säuren mit der bekannten Oxanilsäure auf und damit war natürlich meinen Versuchen von vornherein eine bestimmte Richtung gegeben.

Die Schmelzpunkte der drei Säuren:

Oxanilsäure: $C_6H_5NH.CO.COOH$ schmilzt bei 149—150°

Anilbernsteinsäure: $C_6H_5N = C<\begin{matrix}CH_2COOOH\\COOH\end{matrix}$ » » 151—152°

β-Anilpropionsäure: $C_6H_5N = CH.CH_2COOH$ » » 153°.

Verhalten der drei Säuren gegen Lösungsmittel.

Oxanilsäure: sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser, weniger in heissem Benzol löslich. Krystallisirt aus Aether in Schuppen, aus Benzol in Nadeln (Klinger[1]).

Anilbernsteinsäure: »ziemlich leicht in Wasser und Benzol, sehr leicht in Alkohol und Aether, schwer in Ligroïn« löslich. Krystallisirt aus Aether und Benzol in Blättchen (Reissert).

β-Anilpropionsäure: »leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, etwas schwerer in Wasser, schwer in Ligroïn«. Krystallisirt aus Wasser »in weichen kleinen Nädelchen« (Reissert).

[1]) Ann. Chem. Pharm. 184, 265.

Wenn in der That so verschieden constituirte Säuren wie Oxanilsäure, Anilbernsteinsäure und β-Anilpropionsäure eine so weit gehende Aehnlichkeit im Schmelzpunkt und in ihrem Verhalten gegen Lösungsmittel zeigen, so ist das ganz ungemein merkwürdig und auffallend.

Die Angaben über das Verhalten der Oxanilsäure gegen Lösungsmittel bedurften allerdings in einem Punkte der Ergänzung. Von der sog. β-Anilpropionsäure giebt nämlich Hr. Reissert an, dass sie in Chloroform leicht löslich sei. Die meisten Anilsäuren zweibasischer Säuren lösen sich sehr wenig in Chloroform. Ich habe mich durch den Versuch überzeugt, dass sich die Oxanilsäure in der That in Chloroform leicht löst und in Nädelchen aus der heissgesättigten Chloroformlösung auskrystallisirt.

Man könnte nun a priori der Meinung sein, dass die von Hrn. Reissert gewonnenen analytischen Resultate den Gedanken an eine Identität der drei Säuren völlig ausschliessen müssen. Allein eine genauere Vergleichung der hierher gehörigen Zahlenwerthe hebt durchaus nicht alle Zweifel in dieser Hinsicht. Um dies zu begründen, stelle ich zunächst den Procentgehalt der drei Säuren an Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff zusammen.

	Berechnet		
	Oxanilsäure	Anilbernsteinsäure	Anilpropionsäure
	für $C_8H_7NO_3 = 165$	für $C_{10}H_9NO_4 = 207$	für $C_9H_9NO_2 = 163$
C	58.18	57.97	66.26 pCt.
H	4.24	4.35	5.52 »
N	8.48	6.76	8.59 »
O	29.10	30.92	19.62 »
	100.00	100.00	100.00

Die Resultate von Hrn. Reissert ausgeführten Analysen der drei Säuren stelle ich ebenfalls übersichtlich zusammen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	
C	58.03	—	58.33	58.33	58.21	58.09	—	(2.49	—	pCt.
H	4.58	—	4.97	4.93	4.92	5.03	—	5.92	—	»
N	—	8.69	—	—	—	—	7.50	—	8.44	»

Die Analysen 1 und 2 sind mit Oxanilsäure;
3, 4, 5, 6 und 7 mit Anilbernsteinsäure;
8 und 9 mit Anilpropionsäure ausgeführt.

Am Auffallendsten sind die Differenzen zwischen Theorie und Versuch bei der Elementaranalyse der Anilpropionsäure. Hr. Reissert bemerkt dazu: »Aus wässriger Lösung umkrystallisirt und bei 100° getrocknet enthält die Anilpropionsäure, wie die Analyse zeigt, noch

½ Molekül Krystallwasser und entspricht mithin der Formel: C_6H_5N : $CH.CH_2.CO_2H + \frac{1}{2}$ aq«.

Berechnet für $C_9H_{10}NO_{2\frac{1}{2}} = 182$

C	62.79 pCt.
H	5.81 »
N	8.14 »
O	23.26 »
	100.00

Aus der obigen Zusammenstellung ergiebt sich, dass man durch die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs nicht zwischen der Oxanilsäure- und Anilbernsteinsäureformel entscheiden kann, wohl aber durch die Bestimmung des Stickstoffs. Allein Hr. Reissert hat nur eine Stickstoffbestimmung ausgeführt. Gewissermaassen umgekehrt liegen die Verhältnisse bei der Anilpropionsäure. Da lässt sich durch die Bestimmung des Stickstoffs keine Entscheidung herbeiführen zwischen der Formel der Oxanilsäure und der Anilpropionsäure, wohl aber durch Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs. Aber Hr. Reissert hat nur eine Elementaranalyse der Anilpropionsäure ausgeführt. Wenn irgendwo, so trifft bei den Beweisanalysen das Sprichwort zu: »Einmal ist Keinmal.«

Ich wende mich zu den Salzen der drei Säuren. Merkwürdiger Weise stimmen die oxanilsauren und die anilpropionsauren Salze im Procentgehalt der Metalle ungemein nahe überein.

Berechnet für

	oxanilsaures Ag (Cu, Pb, Ba)	anilpropionsaures Ag (Cu, Pb, Ba)
Ag	39.70	40.00 pCt.
Cu	16.16	16.30 »
Pb	38.62	38.98 »
Ba	29.46	29.70 »

Das anilpropionsaure Kupfer, Blei und Baryum krystallisiren nach Hrn. Reissert sämmtlich mit einem Molekül Krystallwasser. Von den entsprechenden oxanilsauren Salzen ist nur das Baryumsalz bekannt. Gerhardt und Laurent, die Entdecker der Oxanilsäure, analysirten das wasserfreie Baryumsalz. Da sie bei der vorausgehenden Analyse des Calciumsalzes bemerken, dass dasselbe vor der Analyse bei höherer Temperatur getrocknet worden war, so werden sie wohl das Baryumsalz vor der Analyse ähnlich behandelt haben. Klinger hat das Baryumsalz vor der Analyse bei 120° getrocknet. Um die Vergleichung zu erleichtern, stelle ich neben Hrn. Reissert's Angaben über die β-anilpropionsauren Salze das, was von den entsprechenden oxanilsauren Salzen bisher bekannt gewesen ist.

	Oxanilsaures	β-Anilpropionsaures
Silber	bildet krystallinische Tafeln von nicht gut bestimmbarer Form (Gerhardt und Laurent)	kleine schwer lösliche Kryställchen, die sehr beständig sind
Kupfer	bisher unbekannt	rein weisser, flockig krystallinischer Niederschlag
Blei	bisher unbekannt	zeigt unter dem Mikroskop betrachtet die Gestalt rhombischer Täfelchen
Baryum	schillernde Schüppchen, die unter dem Mikroskop als Rhomben erscheinen (Gerhardt und Laurent). Perlmutterglänzende Blättchen (Klinger)	schwer löslicher Niederschlag, welcher aus heissem Wasser umkrystallisirt mikroskopisch kleine breite Prismen und Täfelchen bildet.

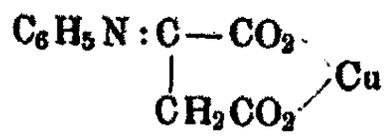
Die in der vorstehenden Uebersichtstabelle mitgetheilte Beschreibung der β-anilpropionsauren Salze von Hrn. Reissert zeigt, dass sich das Bleisalz und das Baryumsalz in besonders charakteristischen Formen erhalten lassen. Ich war daher sehr gespannt darauf, die entsprechenden Salze der Oxanilsäure aus eigener Anschauung kennen zu lernen. In der That bildet das oxanilsaure Blei einen deutlich krystallinischen Niederschlag, der unter dem Mikroskop betrachtet, wie dies Hr. Reissert von dem sog. anilpropionsauren Blei angiebt: rhombische Täfelchen darstellt. Das oxanilsaure Baryum, aus concentrirter Lösung gefällt, ist ein schwerer krystallinischer Niederschlag, der aus viel heissem Wasser in schillernden Schuppen krystallisirt, die unter dem Mikroskop als Rhomben erscheinen. Bei langsamer Krystallisation erhält man das Baryumsalz in anscheinend rhombischen Täfelchen, neben breiten Prismen, wie Hr. Reissert das β-anilpropionsaure Baryum beschreibt. Das oxanilsaure Kupfer bildet aus der neutralen Lösung seines Natriumsalzes mit Kupfersulfatlösung gefällt einen fast weissen, mikrokrystallinischen Niederschlag, der sich leicht absetzt und der abfiltrirt, nach dem Auswaschen mit Wasser, so lange er feucht ist, einen schwach grünen Schimmer zeigt.

Besonders bemerkenswerth sind Hrn. Reissert's Angaben über die Anilbernsteinsäure und ihre Salze, zu deren Besprechung ich jetzt übergehe und an die sich naturgemäss unsere Versuche anknüpfen

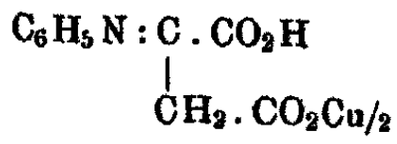
mussten, da die sog. primären anilbernsteinsauren Salze das Ausgangsmaterial für die Gewinnung der sog. β-Anilpropionsäure bilden. Nach der bestimmten Angabe von Hrn. Reissert bildet die Anilbernsteinsäure zwei Reihen von Salzen: »primäre und secundäre«. Aus den primären Salzen entstehen durch Erhitzen unter Abspaltung von Kohlensäure die entsprechenden anilpropionsauren Salze. Von den secundären anilbernsteinsauren Salzen hat Hr. Reissert analysirt das Kupfer-, Baryum- und Natriumsalz je einmal, von den primären nur das Kupfersalz.

Das »secundäre« Kupfersalz der Anilbernsteinsäure »bildet einen zeisiggrünen, schwer löslichen Niederschlag«, das primäre Kupfersalz der Anilbernsteinsäure »bildet sehr hellgrüne voluminöse Flocken, die sich in viel Wasser lösen«. Das secundäre Salz scheidet sich aus, wenn man die neutrale Lösung des Natriumsalzes mit einer Kupfersalzlösung versetzt, das primäre, wenn man die wässrige Lösung der freien Säure mit einer Kupfersalzlösung fällt. Wie oben erwähnt, führte Hr. Reissert von jedem der beiden Kupfersalze eine Kupferbestimmung aus:

I. Secundäres Kupfersalz der Anilbernsteinsäure:



II. Primäres Kupfersalz der Anilbernsteinsäure:



	Für I berechnet	Gefunden (Reissert)
Cu	23.63	23.77 pCt.
	Für II berechnet	Gefunden (Reissert)
Cu	13.34	13.38 pCt.

Die freie Anilbernsteinsäure besitzt nach Hrn. Reissert, wie oben bereits erwähnt, die charakteristische Eigenschaft, sich bei Gegenwart von Wasser sehr leicht in Oxanilsäure und Essigsäure zu spalten; über den Nachweis der letzteren macht Hr. Reissert keine Mittheilung. Liest man freilich die Beschreibung des primären anilbernsteinsauren Baryums, die Hr. Reissert giebt, so wird man wiederum bedenklich an die Oxanilsäure erinnert, er sagt nämlich: »Das Baryumsalz ist besonders charakteristisch. Dasselbe krystallisirt in äusserst stark glänzenden, schönen Blättchen.« Gerhardt und Laurent[1]) beschreiben das Baryumsalz der Oxanilsäure als einen

[1]) Ann. Chem. Pharm. 68, 23.

Niederschlag, der sich aus kochendem Wasser in schillernden Schüppchen (paillettes miroitantes[1])) abscheidet. Nach Klinger[2]) bildet das oxanilsaure Baryum perlmutterglänzende Blättchen.

Nach diesen Darlegungen wende ich mich zu unseren Versuchen. Die Oxydation der Pyranilpyroïnsäure (Mesaconanilsäure) mit Kaliumpermanganat, wobei die Anilbernsteinsäure entsteht, beschreibt Hr. Reissert folgendermaassen: »Je 10 g Pyranilpyroïnsäure werden in der berechneten Menge Natronlauge gelöst, die Lösung auf 300 g verdünnt und darauf eine Lösung von 18 g (berechnet 20 g) Kaliumpermanganat in zweiprocentiger Lösung in dünnem Strahl unter lebhaftem Schütteln zufliessen gelassen. Es tritt sofort Entfärbung des Permanganates ein. Aus der vom Manganniederschlag abfiltrirten Flüssigkeit fällt auf Zusatz von Kupfersulfat und Natriumacetat das Kupfersalz der Anilbernsteinsäure in grünen, schwer löslichen Kryställchen aus.«

Nicht angegeben ist in dieser Vorschrift die Temperatur der Flüssigkeit während der Oxydation, sowie die Menge des zur Fällung verwendeten Gemenges von Kupfersulfat und Natriumacetat.

Wir haben die Oxydation von im Ganzen 270 g Mesaconanilsäure in Portionen von je 10 g bei 5°, bei 10°, bei 15° und bei 20° ausgeführt, wobei wir unter beständigem Schütteln die zweiprocentige Kaliumpermanganatlösung aus einem Scheidetrichter zutropfen liessen. Zur Fällung der Kupfersalze der Oxydationsproducte wurde zu dem Filtrat vom Manganniederschlag jedesmal eine Lösung von 12 g Kupfersulfat und 15 g Natriumacetat gegeben. Es wurden auf diese Weise grüne Niederschläge erhalten, deren Kupfergehalt zwischen 23.2 und 26.5 pCt. schwankte, wie die nachfolgende Zusammenstellung von Analysen zeigt:

I.	0.2265 g	Substanz	lieferten	0.0719 g	Kupferoxyd.
II.	0.1966 »	»	»	0.0652 »	»
III.	0.2529 »	»	»	0.0841 »	»
IV.	0.3484 »	»	»	0.1051 »	»
V.	0.4237 »	»	»	0.1254 »	»
VI.	0.2265 »	»	»	0.0699 »	»
VII.	0.2052 »	»	»	0.0636 »	»
VIII.	0.2174 »	»	»	0.0633 »	»
IX.	0.2136 »	»	»	0.0620 »	»
X.	0.2542 »	»	»	0.0730 »	»

	Gefunden									
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
Cu	25.3	26.5	26.3	24.1	23.6	24.7	24.7	23.2	23.2	24.5 pCt.

[1]) Ann. chim. phys. [3] 24, 174.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 184, 266.

II und III, IV und V, VI und VII, VIII und IX sind Parallelbestimmungen von Kupfersalzen, die bei vier verschiedenen Versuchen erhalten wurden. Bei Analyse X war das Kupfersalz vorher längere Zeit auf 105° erhitzt worden. Bei den Analysen VIII und IX war vor der Fällung die Oxydationsflüssigkeit mit Essigsäure deutlich angesäuert worden.

Aus dem zeisiggrünen Kupfersalz wurde nach Hrn. Reissert's Vorschrift die freie sog. Anilbernsteinsäure bereitet, indem wir das trockene Kupfersalz in trocknem Aether suspendirt mit trocknem Schwefelwasserstoff zerlegten. Das ätherische Filtrat, vereinigt mit den Aetherextracten des Schwefelkupfers wurde im Vacuumexsiccator über trocknem Paraffin und Schwefelsäure verdunstet und der Rückstand aus kochendem, vorher mit Natrium getrocknetem Benzol umkrystallisirt. Bei dem allmählichen Verdunsten der ätherischen Lösung machte ich die Beobachtung, dass sich, wenn etwa ein Drittel des Aethers verdunstet war, am Boden des Becherglases ein in Aether sehr schwer löslicher Körper abgeschieden hatte. Von diesem bei 188° schmelzenden Nebenproduct, dem ich später wieder begegnet bin, wurde die ätherische Lösung abgegossen und hieraus die rohe sogen. Anilbernsteinsäure gewonnen.

Die aus Benzol umkrystallisirte Anilbernsteinsäure schmolz genau wie die Oxanilsäure bei 149—150° unter Zersetzung und nachherigem Festwerden. Weder die direct gewonnene, noch die aus Benzol umkrystallisirte Säure gaben beim Kochen mit Wasser Essigsäure. Wir haben diesen Versuch vier Mal ausgeführt mit Säuren, die von vier verschiedenen Versuchen stammten. In der Meinung, dass wir trotz aller Vorsicht bei der Abscheidung der Säure einen Fehler begangen hätten, kochten wir 2 g des direct gefällten zeisiggrünen Kupfersalzes mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure am Rückflusskühler. Hierbei wird das grüne Salz weiss. Das Filtrat des entstandenen weissen, schwer löslichen Salzes wurde hierauf destillirt, allein das übergehende Destillat reagirte ebenfalls neutral. Folglich hatte sich keine Essigsäure gebildet. Diesen Versuch haben wir viermal wiederholt mit Kupfersalz, das bei vier verschiedenen Oxydationsversuchen erhalten worden war. Das Resultat war das gleiche.

Aus zwei verschiedenen Portionen der aus Benzol umkrystallisirten, vermeintlichen Anilbernsteinsäure wurde das Silbersalz dargestellt und darin das Silber bestimmt.

I. 0.1789 g Substanz lieferten 0.0725 g Silber.
II. 0.2110 » » » 0.0816 » »

	Gefunden	
	I.	II.
Ag	40.53	38.63 pCt.

In einer Portion der nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung verbleibenden rohen sog. Anilbernsteinsäure bestimmten wir die Oxalsäure. Da das oxanilsaure Calcium ziemlich schwer in Wasser löslich ist, so muss man die Lösung vor dem Fällen des oxalsauren Calciums stark verdünnen.

0.4196 g rohe Anilbernsteinsäure lieferten 0.0495 g oxalsaures Calcium, entsprechend 0.0327 g oder 7.8 pCt. wasserfreier Oxalsäure.

Die neutrale Lösung der vermeintlichen Anilbernsteinsäure in Natronlauge gab mit Kupfersulfatlösung gefällt einen weissen, flockig krystallinischen Niederschlag, der einen schwachen Stich in's Grüne zeigt. Zu Analyse I diente aus Benzol umkrystallisirte Säure, zu Analyse II Säure, die sich bei dem Verdunsten des Aethers an den Wänden des Becherglases, zu Analyse III Säure, die sich am Boden des Becherglases abgeschieden hatte.

I.	0.1920 g	Substanz	lieferten	0.0363 g	Kupferoxyd.
II.	0.1784 »	»	»	0.0390 »	»
III.	0.1922 »	»	»	0.0391 »	»

	Gefunden		
	I.	II.	III.
Cu	15.1	17.4	16.2 pCt.

Die Analyse des weissen Salzes, das beim Kochen des grünen mit viel überschüssiger Schwefelsäure sich gebildet hatte, lieferte folgendes Resultat:

0.2230 g Substanz ergaben 0.0545 g Kupferoxyd, entsprechend 19.5 pCt. Kupfer.

Ich habe weiter oben mitgetheilt, dass wir in der rohen vermeintlichen Anilbernsteinsäure eine nicht unbeträchtliche Menge Oxalsäure nachweisen konnten. Die Prüfung auf Oxalsäure war vorgenommen worden, weil nach den seiner Zeit von Kekulé und Anschütz bei der Oxydation der Fumarsäure mit Kaliumpermanganat gemachten Erfahrungen sich neben Traubensäure immer Oxalsäure bildete und zwar um so mehr von letzterer Säure je unvorsichtiger die Oxydation geleitet wurde. Bei einem Versuch haben wir nun vor der Fällung des grünen Kupfersalzes die Oxalsäure mit Chlorcalcium aus der mit Essigsäure deutlich angesäuerten Lösung abgeschieden und aus dem Filtrat vom oxalsauren Calcium alsdann das grüne Kupfersalz mit Kupfersulfat und Natriumacetat niedergeschlagen. Das Filtrat vom Manganniederschlag brachten wir vor der Fällung der Oxalsäure auf 1000 ccm und führten in 150 ccm die Fällung des Calciumoxalates quantitativ aus. Es ergab sich 0.0705 g CaO, entsprechend 0.1133 g $C_2O_4H_2$. Folglich waren in dem Gesammtfiltrat, das von 10 g oxydirter Mesaconanilsäure herrührte, 0.76 g $C_2O_4H_2$ enthalten. Das

nach dem Ausfällen des Calciumoxalates aus dem essigsauren Filtrat erhaltene grüne Kupfersalz wurde ebenfalls analysirt.

0.1230 g Substanz lieferten 0.0337 g Kupferoxyd, entsprechend 21.9 pCt. Kupfer.

Bei der Schilderung unsrer Erfahrungen über die Gewinnung der vermeintlichen Anilbernsteinsäure aus dem grünen Kupfersalz habe ich bereits ein in Aether schwer lösliches Product erwähnt, das sich in geringer Menge aus der ätherischen Lösung der vermeintlichen Anilbernsteinsäure zuerst abscheidet. Diesem Nebenproduct begegnete ich später wieder, als bei einem Oxydationsversuch mit 10 g Mesaconanilsäure das Filtrat des Manganniederschlages mehrere Tage stand, ehe es verarbeitet wurde. Es hatte sich in dieser Zeit eine geringe Menge 0.6 g derselben in Aether schwer löslichen Verbindung abgeschieden. Diese Substanz ist leicht löslich in Alkalien, schwer löslich selbst in siedendem Wasser und in Aether, leicht löslich in Alkohol. Ihre wässrige Lösung reagirt neutral, aus ihrer alkalischen Lösung wird sie durch Säuren unverändert abgeschieden. Zwei Elementaranalysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0.1690 g Substanz lieferten 0.4080 g Kohlensäure und 0.1014 g Wasser.

II. 0.1652 g Substanz lieferten 0.3955 g Kohlensäure, die Wasserbestimmung ging verloren.

III. 0.3282 g lieferten 28 ccm Stickstoff bei 9° unter 752 mm Druck.

	Gefunden			
	I.	II.	III.	
C	65.84	65.29	—	pCt.
H	6.67	—	—	»
N	—	—	10.13	»

Zu einer irgendwie eingehenderen Untersuchung dieser Verbindung fehlte uns bis jetzt das genügende Material. In dem Filtrat des bei 188° schmelzenden Nebenproductes wurde, nach vorherigem Fällen der Oxalsäure als Calciumoxalat, das grüne Kupfersalz wie gewöhnlich mit Kupfersulfat- und Natriumacetatlösung gefällt und analysirt.

I. 0.1862 g Substanz lieferten 0.0572 g Kupferoxyd, entsprechend 24.5 pCt. Kupfer.

II. 0.2300 g Substanz lieferten 0.0705 g Kupferoxyd, entsprechend 24,5 pCt. Kupfer.

2 g dieses Kupfersalzes wurden in concentrirter Salzsäure in der Wärme gelöst und eine Stunde am Rückflusskühler gekocht um die vorhandene Anilsäure zu zerlegen. Aus der mit etwas Wasser verdünnten Lösung fielen mit Schwefelwasserstoff 0.73 g CuS, entsprechend 0.48 g Cu. Zur Bestimmung des Anilins befreiten wir das Filtrat vom Schwefelkupfer von Schwefelwasserstoff, machten mit

Natronlauge stark alkalisch und destillirten das Anilin mit Wasserdampf ab. Dem Destillat entzogen wir das Anilin mit Aether, trockneten die von Wasser getrennte ätherische Lösung und bestimmten das Anilin als Anilinchlorhydrat 0.996 g, entsprechend 0.72 g Anilin. Schliesslich wurde in der Salzlösung, die nach dem Abdestilliren des Anilins mit Wasserdampf verblieb, die Oxalsäure bestimmt und 0.766 g wasserfreier Oxalsäure gefunden.

Fassen wir die Resultate unsrer im Vorstehenden beschriebenen Versuche noch einmal zusammen. Wir haben die Oxydation der Mesaconanilsäure (Pyranilpyroïnsäure) soweit es uns möglich war genau nach Hrn. Reissert's Angaben ausgeführt und mit aller Vorsicht die vermeintliche Anilbernsteinsäure dargestellt. Allein weder diese Säure noch das ursprüngliche zeisiggrüne Kupfersalz ergaben bei der Spaltung Essigsäure, wie dies nach Hrn. Reissert hätte der Fall sein sollen. Die vermeintliche Anilbernsteinsäure besitzt vielmehr die grösste Aehnlichkeit mit der bekannten Oxanilsäure; die rohe Anilbernsteinsäure ist unter Umständen verunreinigt mit Oxalsäure und dem indifferenten, bei 188° schmelzenden Nebenproduct.

Das in der Einleitung erwähnte aus dem Filtrat vom Manganniederschlag gefällte Silbersalz wurde analysirt, und ich will das Resultat der Analyse hier einschalten:

0.2368 g Substanz lieferten 0.1253 g Silber, entsprechend 52.91 pCt. Silber.

Die Lösung, aus der das Silbersalz gefällt wurde, war schwach alkalisch, sie enthält jedenfalls etwas kohlensaures und oxalsaures Alkali neben dem oxanilsauren Salz. Es darf daher nicht Wunder nehmen, wenn die Analyse des gefällten Silberniederschlages eine beträchtlich höhere Zahl ergiebt als sie die Formel für oxanilsaures Silber verlangt. Der Silbergehalt beider vorhandenen Verunreinigungen ist beträchtlich höher als die gefundene Zahl:

oxanilsaures Silber	. . .	= 39.70	pCt. Silber.
oxalsaures »	. . .	= 71.05	» »
kohlensaures »	. . .	= 78.26	» »

Bei der Spaltung des ursprünglichen zeisiggrünen Kupfersalzes mit concentrirter Salzsäure wurden Anilin und Oxalsäure nahezu in dem Verhältniss erhalten, in dem die beiden Substanzen entstehen müssten, wenn Oxanilsäure zersetzt worden wäre, dagegen war der Kupfergehalt in dem grünen Salz unverhältnissmässig hoch. Fällt man die neutrale Lösung der aus Benzol umkrystallisirten vermeintlichen Anilbernsteinsäure mit Kupfersulfatlösung, so entsteht nicht etwa der ursprüngliche grüne Niederschlag, sondern ein weisser, dessen Kupfergehalt viel geringer ist und nahezu auf die Formel $C_6H_5NHCO_2 \cdot Cu/_2$, des oxanilsauren Kupfers stimmt.

Die Lösung dieser scheinbaren Widersprüche ist sehr einfach. Der zuletzt erwähnte weisse Niederschlag war mit Kupfersulfat erhalten worden. Nun reagirt bekanntlich das schwefelsaure Kupfer in Lösung immer stark sauer. Verwendet man, wie Hr. Reissert eine Lösung von Kupfersulfat mit der nöthigen Menge Natriumacetat, so fällt man mit einer Lösung von Kupferacetat, deren saure Reaction jetzt von der viel schwächeren Essigsäure statt von Schwefelsäure herrührt. Als wir nun die neutrale Lösung der vermeintlichen Anilbernsteinsäure in Natronlauge in eine Kupferacetatlösung gaben statt sie mit Kupfersulfat zu versetzen, so erhielten wir in der That ein zeisiggrünes Kupfersalz, das in Aussehen und Kupfergehalt mit dem aus der Oxydationsflüssigkeit ausgefällten Kupfersalz übereinstimmte.

I. 0.2498 g Substanz lieferten 0.0768 g Kupferoxyd.

II. 0.2639 g Substanz lieferten 0.0818 g Kupferoxyd.

	Gefunden	
	I.	II.
Cu	24.53	24.73 pCt.

Offenbar war das zeisiggrüne Salz nichts anderes als ein basisches Kupfersalz der Oxanilsäure, vielleicht von der Formel $C_6H_5NHCO.COOCuOH$, der ein Kupfergehalt von 25.88 pCt. entspricht. Die Bestätigung dieser Ansicht brachten die Parallelversuche mit Oxanilsäure aus Oxaläther.

Wir stellten zunächst aus einer neutralen Lösung von oxanilsaurem Natrium mit Kupfersulfatlösung das früher als solches noch nicht beschriebene normale oxanilsaure Kupfer dar. Dasselbe bildet, wie oben erwähnt, einen flockig krystallinischen Niederschlag, der in der Flüssigkeit suspendirt weiss aussieht. Abfiltrirt und gut ausgewaschen zeigt das Salz in feuchtem Zustand einen Stich in's Grüne, trocken sieht es rein weiss aus. In scheinbar lufttrockenem Zustand auf 100° erhitzt, verlor das Salz noch so viel an Gewicht als einem Viertel Molekül Wasser entsprach (1.0090 g Substanz verloren bei 120° 0.0111 g Wasser). Der Rückstand gab scharf auf $C_6H_5NH.CO.COOCu/_2$ stimmende Zahlen:

I. 0.1980 g Substanz lieferten 0.0400 g Kupferoxyd.

II. 0.1888 g Substanz lieferten 0.0383 g Kupferoxyd.

	Berechnet für $C_8H_6NO_3Cu/_2$	Gefunden	
		I.	II.
Cu	16.16	16.12	16.18 pCt.

Hierauf versetzten wir eine neutrale Lösung von oxanilsaurem Natrium mit einer Lösung von Kupferacetat. Es fiel ein zeisiggrüner Niederschlag, der genau aussah wie der bei der Fällung der Oxy-

dationsflüssigkeit der Mesaconanilsäure erhaltene Niederschlag und nach dem Trocknen bei 105° bei der Analyse folgende Werthe ergab:

I. 0.2519 g Substanz lieferten 0.0760 g Kupferoxyd.

II. 0.2157 g Substanz lieferten 0.0654 g Kupferoxyd.

	Berechnet für $C_8H_7NO_4Cu$	Gefunden I.	Gefunden II.
Cu	25.88	24.1	24.2 pCt.

In der Meinung, dass der mit der Theorie nicht gut übereinstimmende Kupfergehalt vielleicht dadurch hervorgerufen worden sei, dass beim Versetzen der Lösung von oxanilsaurem Natrium mit Kupferacetat, also bei dem in den ersten Stadien der Fällung vorhandenen Ueberschuss des oxanilsauren Natriums sich normales Salz neben basischem abgeschieden habe, verfuhren wir umgekehrt. In der That war auch der Kupfergehalt des Salzes, das wir durch Versetzen der Kupferacetatlösung mit oxanilsaurem Natrium erhielten, etwas höher als bei dem nach dem ersten Verfahren erhaltenen Salz.

0.1665 g Substanz lieferten 0.0517 g Kupferoxyd.

	Berechnet für $C_8H_7NO_4Cu$	Gefunden
Cu	25.88	24.78 pCt.

Fällt man dagegen die anfangs neutrale Lösung von oxanilsaurem Natrium nach deutlichem Ansäuern mit Essigsäure durch Kupferacetat, so enthält das ausfallende grüne Kupfersalz weniger Kupfer.

0.2850 g Substanz lieferten 0.0834 g Kupferoxyd.

	Berechnet für $C_8H_7NO_4Cu$	Gefunden
Cu	25.88	23.35 pCt.

Auch das aus Oxanilsäure gewonnene Kupfersalz liefert nach vorherigem Kochen mit Schwefelsäure bei der Destillation ein neutral reagirendes Destillat. Das hierbei entstandene weisse Salz bestand aus einem Gemenge von oxalsaurem und oxanilsaurem Kupfer.

0.1827 g Substanz lieferten 0.0484 g Kupferoxyd, entsprechend 21.14 pCt. Kupfer.

Ich stelle die bei den Kupferbestimmungen des weissen und des zeisiggrünen Salzes der sog. Anilbernsteinsäure erhaltenen Procentzahlen neben die mit dem weissen und dem zeisiggrünen Kupfersalz der Oxanilsäure aus Oxaläther ermittelten Werthe.

Weisses Salz:

aus sog. Anilbernsteinsäure I.	aus sog. Anilbernsteinsäure II.	aus sog. Anilbernsteinsäure III.	aus Oxanilsäure I.	aus Oxanilsäure II.	Berechnet für $C_8H_6NO_3Cu_{/2}$
15.1	17.4	16.2	16.12	16.18	16.16 pCt.

Zeisiggrünes Salz:

aus sog. Anilbernsteinsäure I.	aus sog. Anilbernsteinsäure II.	aus Oxalsäure I.	aus Oxalsäure II.	aus Oxalsäure III.	Berechnet für $C_8H_7NO_4Cu$
24.53	24.73	24.1	24.2	24.78	25.88 pCt.

Um nun ein Urtheil darüber zu gewinnen, in welcher Weise die Fällung der Oxanilsäure mit Kupferacetat von dem Gehalt der zu fällenden Lösung an freier Säure beeinflusst wird, stellten wir folgende Versuche an. Es wurden zunächst verdünnte wässrige Lösungen von oxanilsaurem Natrium, Kupferacetat, Essigsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure von bekanntem Gehalt bereitet:

1. 1procentige Lösung von oxanilsaurem Natrium;
2. 5procentige Lösung von reinem Kupferacetat;
3. 10procentige Lösung von Essigsäure;
4. 1procentige Schwefelsäure;
5. 2.5procentige Salpetersäure;
6. 5procentige Salzsäure.

Die verschiedenen Verdünnungsgrade der Säure bei den vorgenommenen Fällungen gehen aus der nachfolgenden Uebersichtstabelle hervor:

No. des Versuches	Anzahl der Cubikcentimeter-Lösung von:			Farbe des Niederschlages
	Oxanilsaurem Natrium	Essigsäure	Kupferacetat	
1	10	10	5	weiss.
2	10	15	2	fast weiss.
3	7.5	2.5	1	hellgrün.
4	10	—	2	zeisiggrün.
	Oxanilsaurem Natrium	Schwefelsäure	Kupferacetat	
5	5	5	1	weiss.
6	5	2.5	1	etwas hellgrün.
7	5	1	1	deutlich hellgrün.
	Oxanilsaurem Natrium	Salpetersäure	Kupferacetat	
8	5	2	1	weiss.
9	5	1	1	deutlich hellgrün.
	Oxanilsaurem Natrium	Salzsäure	Kupferacetat	
10	4	1	1	weiss.
11	9	1	2	weiss.
12	$9^1/_2$	$^1/_2$	2	deutlich hellgrün.

Diese Versuche zeigen, dass die Farbe des Niederschlages um so grüner ist, je weniger freie Säure die Lösung bei der Fällung enthält. Auch Essigsäure verhindert unter Umständen die Bildung des basisch oxanilsauren Kupfers; aber es ist viel mehr Essigsäure zu diesem Zweck nöthig als Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure. Die grüne Farbe von basisch oxanilsaurem Kupfer verdeckt natürlich die weisse des normalen oxanilsauren Kupfers und so kommt es, dass grüne Niederschläge unter Umständen aus oxanilsauren Salzlösungen enthalten werden, deren Kupfergehalt durch in ihnen vorhandenes normales Kupfersalz beträchtlich viel niedriger ist als ihn die Formel für basisch oxanilsaures Kupfer verlangt. Wir haben z. B. nach den bei Versuch No. 6 eingehaltenen Verhältnissen eine grössere Menge des etwas hellgrün gefärbten Kupfersalzes dargestellt und analysirt.

I. 0.1533 g Substanz lieferten 0.0360 g Kupferoxyd, entsprechend 18.7 pCt. Kupfer.

II. 0.1222 g Substanz lieferten 0.0281 g Kupferoxyd, entsprechend 18.3 pCt. Kupfer.

Es ist demnach vollständig klar, warum Hrn. Reissert's vermeintliche Anilbernsteinsäure mit Kupfersulfat einen weissen, mit Kupferacetat den vielgenannten »zeisiggrünen« Niederschlag liefert. Ebenso versteht es sich von selbst, dass die sog. β-Anilpropionsäure der Anilbernsteinsäure und der Oxanilsäure so ähnlich ist, denn sie ist wie die Anilbernsteinsäure nichts anderes als Oxanilsäure; die normalen oxanilsauren Salze sind in der That sehr beständig gegen Hitze. Da Hr. Reissert die sog. anilpropionsauren Salze besonders sorgfältig analysirt zu haben schien, so haben wir zum Vergleich einige entsprechende oxanilsaure Salze ebenfalls untersucht, nämlich das Bleisalz und das Baryumsalz. Während Hr. Reissert in dem sog. anilpropionsauren Blei 1 Molekül Krystallwasser fand, das bei 100° entweicht, verlor das lufttrockene oxanilsaure Blei selbst bei längerem Erhitzen auf 110° nicht an Gewicht.

Das Baryumsalz der Oxanilsäure verlor dagegen beim Erhitzen auf 100° so viel an Gewicht als einem Molekül Krystallwasser entsprach, stimmte also völlig überein mit Hrn. Reissert's anilpropionsaurem Baryum.

I. 0.7424 g Substanz (lufttrocken) verloren nach 4-stündigem Erhitzen auf 110° 0.0304 g.

II. 0.1646 g der bei 110° getrockneten Substanz lieferten 0.0818 g Baryumsulfat.

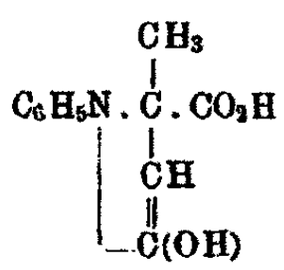
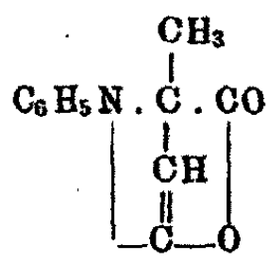
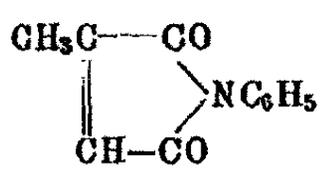
III. 0.1570 g Substanz lieferten 0.0783 g Baryumsulfat.

	Berechnet für $C_{16}H_{12}N_2O_6Ba + H_2O$	Gefunden I.	II.	III.	
H_2O	3.73	4.09	—	—	pCt.
Ba im wasserfreien Salz	29.43	—	29.20	29.31	»

Das Resultat der in dieser Abhandlung mitgetheilten zeitraubenden und wenig lohnenden Versuche ist also Folgendes: Bei der Oxydation der Mesaconanilsäure mit Kaliumpermanganat entstehen Kohlensäure, Oxalsäure und Oxanilsäure, sowie eine kleine Menge eines bei 188° schmelzenden indifferenten Körpers von bis jetzt nicht näher bestimmter Natur. Für die Entscheidung der Frage nach der Constitution der Mesaconanilsäure ist daher das Resultat der Oxydation dieser Säure durch Kaliumpermanganat vorläufig ohne alle Bedeutung.

Wie Hr. Reissert zu denjenigen seiner Angaben kam, die mit meinen Beobachtungen im Widerspruch stehen, wird er voraussichtlich in der Bemerkung auseinandersetzen, mit der er diejenigen Abhandlungen Anderer unmittelbar begleiten zu müssen glaubt, welche sich mit seinen Arbeiten beschäftigen.

Zum Schlusse möchte ich mir gestatten, in übersichtlicher Form die Erfahrungen zusammenzustellen, die wir bei der Wiederholung, der in den Abhandlungen von Hrn. Reissert, diese Berichte XXI, 1362—1380, XXI, 1380—1385, beschriebenen Beobachtungen machten. Den Commentar zu dieser Uebersicht geben meine theils mit Hrn. Hensel veröffentlichten Mittheilungen, diese Berichte XXI, 3252; Ann. Chem. Pharm. 246, 115; 248, 269, sowie die vorstehende Abhandlung. Aus der Zusammenstellung ergiebt sich, auf wie unsicheren Fundamenten die Beobachtungen von Hrn. Reissert über die Condensationsproducte von β-Anilidosäuren ruhen.

Reissert	Anschütz
1. Pyranilpyroïnsäure = 	$CH_3C.CONH.C_6H_5$ ‖ $CH.CO_2H$ oder $CH_3C.CO_2H$ ‖ $CH.CONHC_6H_5$ = Mesaconanilsäure.
2. Pyranilpyroïnlacton = 	 = Citraconanil.

Reissert	Anschütz
3. Dihydropyranilpyroïnsäure = $C_6H_5N.C(CH_3).CO_2H$ / CH_2 / $CH(OH)$	$CH_3CH.CONHC_6H_5$ / $CH_2.CO_2H$ oder $CH_3CH.CO_2H$ / $CH_2.CONHC_6H_5$ = Brenzweinanilsäure
4. Dihydropyranilpyroïnlacton = $C_6H_5N.C(CH_3).CO$ / CH_2 / CHO	CH_3CH-CO / CH_2-CO NC_6H_5 = Brenzweinanil
5. Desoxypyranilpyroïnsäuredibromid = $C_6H_5N.C(CH_3).CO_2H$ / $CHBr$ / $CHBr$	Gemisch von: $NH_2[1]C_6H_2$ {[2]Br, [4]Br, [6]Br} = [1,2,4,6]-Tribromanilin und Brenzwein-*p*-bromanilsäure
6. Monobromdesoxypyranilpyroïnsäure = $C_6H_5N.C(CH_3).CO_2H$ / CH ‖ CBr	$CH_3CH-CONH[1]\{Br[4]\}C_6H_4$ / CH_2-CO_2H oder CH_3CH-CO_2H / $CH_2-CONH[1]\{Br[4]\}C_6H_4$ Brenzwein- = *p*-bromanilsäure
7. Anilbernsteinsäure = $C_6H_5N=C.CO_2H$ / $CH_2.CO_2H$	$CONH.C_6H_5$ / CO_2H = Oxanilsäure
8. *β*-Anilpropionsäure = $C_6H_5N=CH$ / CH_2 / CO_2H	$CONH.C_6H_5$ / CO_2H = Oxanilsäure.

Bonn, den 10. März 1889.

152. C. Schall: Notiz betreffend die Abhandlung: Zur Kenntniss des *m*-Amido-*p*-kresolmethyläthers von Ludwig Limpach.

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

Hr. L. Limpach findet (diese Berichte XXII, 352) den Schmelzpunkt der (*a*-)*o*-Oxymethyl-*m*-toluylsäure (COOH : OCH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 5) zu 70° statt der von mir angegebenen 67°. In diesen Berichten XII, 825 ist von mir nur gesagt, dass durch fractionirte Fällung die fragliche Substanz von der Oxysäure getrennt werden könne. Mich nicht damit begnügend, habe ich das Amid der Methyläthersäure vollkommen rein dargestellt und dies durch den scharf bei 163° liegenden, constanten Schmelzpunkt, Analyse (berechnet 8.48 pCt. N, gefunden 8.75 pCt. N) und Verhalten erwiesen [1]). Durch Zerlegung dieses Amids auf bekanntem Wege wurde wiederum der Schmelzpunkt von 67° gefunden. Die obige Differenz findet also nicht in der mangelnden Reinheit des von mir erhaltenen Körpers, vielleicht aber darin ihren Grund, dass, trotz Pulverns und Trocknens der im Durchschnitt ½ cm langen, aus wässriger Lösung gebildeten Krystalle im Exsiccator Spuren von Einschlussfeuchtigkeit blieben, welche Hr. L. Limpach durch Krystallisation aus Benzol und Ligroïn, sowie Trocknen in Vacuo über Paraffin vollkommener entfernte. Derselbe erhielt das erwähnte Amid ebenfalls als Nebenproduct, hat aber, in leicht möglicher Weise, die bezügliche Angabe in der Inaugural-Dissertation übersehen, (wie denn jene auch im Beilstein nicht enthalten ist) da er keine Vergleichung anstellt. Dagegen möchte ich betreffs des Chlor-*p*-kresolmethyläthers den correcteren Siedepunkt (213—215° C. corr.) in Anspruch nehmen, da derselbe von Chr. Dralle [2]) und mir aus sicher reinem Chlorparakresol bereitet wurde. Durch Ueberführung in Orthodichlorbenzoësäure (COOH : Cl : Cl = 1 : 3 : 4) ermittelten wir die Stellung. Es geht daraus hervor, was Hr. L. Limpach gleichfalls übersehen zu haben scheint, dass das soeben besprochene, chlorirte Homoanisol zuerst von uns dargestellt wurde. (Diese Berichte XVII, 2529, Beilstein, Bd. II, 485.)

Zürich, im März 1889.

---

[1]) Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf die drei isomeren Kresole und Oxydation der daraus entstehenden Oxytoluylsäuren zu Oxyphtalsäuren (Inaugural-Dissertation, Kiel 1881, C. F. Mohr, P. Peters).

[2]) Hr. L. Limpach findet 210° (uncorr.) bei ca. 30 mm höherem Barometerstand (l. c. 350).

158. M. Ballo: Ueber Reduction der Weinsäure.

(Vorgetragen in der ungar. Akademie d. Wissensch. am 18. März 1889.)

[Eingegangen am 20. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.]

Die Pflanzenchemie trachtete bisher auf analytischem Wege die Vorgänge im pflanzlichen Organismus aufzuklären. Allein diese Methode vermochte nur über die Producte beendeter Processe Aufschlüsse zu geben, nicht aber über den Verlauf der Processe selbst. Letztere Aufgabe fällt der synthetischen Pflanzenchemie zu, deren Aufgabe es ist, ausserhalb des lebenden Organismus die Producte desselben künstlich darzustellen. Beide Richtungen der Forschung, die analytische sowohl als die synthetische haben einander zu ergänzen, einander richtigzustellen, mit einem Worte einander in die Hände zu arbeiten.

Die synthetische Pflanzenchemie hat in der letzten Zeit derartige Fortschritte gemacht, dass an ein Zusammenfassen der errungenen Thatsachen gedacht werden kann. Das gemeinsame Ziel aller dieser Bestrebungen war die künstliche Darstellung der Dextrose, dieses Vorläufers der Stärkebildung. Dies ist auch in letzter Zeit gelungen, wie wir es aus den Arbeiten Butlerow's, O. Loew's, E. Fischer's u. A. wissen. Allein über den Verlauf der Zuckerbildung in der lebenden Pflanze selbst stehen sich gegenwärtig zwei zur allgemeineren Geltung gelangte Ansichten gegenüber.

Die eine, die Liebig'sche, behauptet, dass der Zuckerbildung die Entstehung einfacher zusammengesetzter organischer Säuren, der sogenannten Pflanzensäuren, vorangeht.

Die andere, die ich die Baeyer'sche Schule nennen möchte, hält die unmittelbare Stärkebildung aus Kohlensäure, resp. dem Formaldehyd auf dem Wege der Condensation für möglich. Diese Ansicht hat in letzter Zeit vornehmlich durch Bokorny's und O. Loew's Arbeiten eine wesentliche Stütze erhalten.

Allein, abgesehen von anderweitigen Ursachen, lässt diese Ansicht schon deshalb Vieles zu wünschen übrig, weil sie die Rolle des Eisens im Chlorophyll gänzlich unerklärt lässt, während dieses Element allseitig als unentbehrlich zur Stärkebildung betrachtet wird.

Ich habe mich deshalb entschlossen, zur Ergänzung meiner früheren Ansichten (siehe diese Berichte XVIII, 1) die Wirkung dieses Körpers auf die Pflanzensäuren einem Studium zu unterwerfen. Nachdem ich in obiger Mittheilung nachgewiesen, dass aus Kohlensäure die Ameisen-, Oxal- und Weinsäure schrittweise dargestellt werden kann, ging ich sofort zur weiteren Reduction der Weinsäure über.

Da wir keine Kenntniss darüber besitzen, in welcher Form das Eisen im Chlorophyll zur Wirkung gelangt, habe ich auf gut Glück

das Ferrosulfat gewählt, in der Meinung, dass es die Weinsäure reducirend, sich zu Ferrisalz oxydiren wird. Die Wirkung war von gewünschtem Erfolg, allein auf eine ganz andere, unerwartete Art und Weise als die vorausgesetzte.

1 Theil Weinsäure und 1, selbst nur $^1/_{10}$ Theil krystallisirtes Ferrosulfat werden in ungefähr der gleichen Menge Wasser gelöst und auf dem Wasserbade erwärmt. Nach einiger Zeit scheidet sich ein graugelber Niederschlag aus. Die Flüssigkeit sammt Niederschlag wurde dann unter fortwährendem Umrühren auf dem Sandbade eingedampft, bis der Rückstand beim Abkühlen erstarrte, und alsdann wiederholt mit starkem Weingeist (0.81) extrahirt. Die weingeistige Lösung wurde wieder eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst, die Lösung mit Kalkmilch neutralisirt und die vom Niederschlag abfiltrirte Lösung bis zur Syrupconsistenz eingedampft. Es krystallisirt alsdann das Calciumsalz einer Säure heraus, welche ich Isoarabinsäure nenne.

Die freie Säure wurde entweder durch Fällung des Kalksalzes mit Bleizucker und Zersetzung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff dargestellt, oder dadurch, dass im Kalksalz der Kalkgehalt genau bestimmt und das Salz mit der entsprechenden Menge Oxalsäure zersetzt wurde.

Die weitere Reinigung der Säure geschah, indem die Lösung eingedickt und dann mit Alkohol gemengt wurde: es schied sich dann der unzersetzte Theil des Salzes heraus. Abfiltrirt und eingedickt, wurde nochmals mit Alkohol und Aether gemischt und längere Zeit stehen gelassen: es schied sich nur in geringer Menge ein krystallinischer Körper raus, den ich Isoarabinsäurehydrat nenne. Hiervon abfiltrirt, dampfte ich die Lösung auf dem Wasserbade bis zum Syrup ein und liess denselben wochen- und monatelang über Schwefelsäure stehen. Ein Theil der Analysen bezieht sich auf Substanzen, die selbst ein Jahr lang im Exsiccator standen.

Die Verbrennung der Isoarabinsäure ergab folgende Zahlen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	44.00	43.92	44.3	43.78	44.2	43.94 pCt.
H	6.02	6.04	6.04	6.04	6.06	6.06 »

Die Isoarabinsäure besitzt demnach die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$, welche Formel, 44.4 pCt. Kohlenstoff und 6.1 pCt. Wasserstoff verlangt.

Die Isoarabinsäure stellt einen dicken, beinahe farblosen Syrup dar, welcher sich mit Wasser in jedem Verhältniss mischt und beim Verbrennen den Geruch nach verbranntem Zucker verbreitet. Die Säure reducirt Fehling'sche Lösung nicht, lenkt aber den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab, und zwar eine 13.1 procentige Lösung um

+ 5°, eine 25.1 procentige Lösung vom specifischen Gewicht 1.0824 bei 20° um 9° 40'; die Länge der Flüssigkeitssäule betrug 177.2 Millimeter und demnach das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D = + 20°$.

Das Kaliumsalz: $C_6H_9O_5 . K$, durch Zersetzung des Kalksalzes mit kohlensaurem Kali erhalten, krystallisirt sehr schön und ist wasserfrei. Es enthielt:

	I.	II.	III.	Theorie
K	19.15	19.12	19.26	19.5 pCt.

Das Calciumsalz: $(C_6H_9O_5)_2Ca + 9H_2O$, ist sehr charakteristisch. Es krystallisirt aus der syrupförmigen Lösung verhältnissmässig leicht heraus. Seine concentrirte Lösung ist ebenso klebrig, wie die Lösung von Gummi Arabicum; beide sind äusserlich von einander nicht zu unterscheiden. Diesem Umstand und der Isomerie mit Arabinsäure verdankt meine Säure ihren vorläufigen Namen.

Die Analyse des Kalksalzes bot wegen der schwierigen Verjagung des Krystallwassers Schwierigkeiten. Bei niedrigerer (100 bis 120°) Temperatur geht nur ein Theil des Wassers fort; der Rest verdampft nur in höherer Temperatur (über 140°), wobei jedoch schon ein Theil des Salzes sich zersetzt (Färbung, Zuckergeruch). Von den vielen Analysen hebe ich nur zwei hervor. In diesen zwei Fällen wurde gefunden:

	I.	II.
H_2O	26.1	28.00 pCt.
Ca	7.29	7.62 »
C	27.50	27.90 »
H	7.12	6.90 »

Demnach unter Voraussetzung, dass im Kalksalz 9 Moleküle Krystallwasser enthalten sind:

	Im nassen Salz			Im trockenen Salz		
	I.	II.	Theorie	I.	II.	Theorie
Ca	7.29	7.62	7.63	10.55	11.03	11.04 pCt.
C	27.50	27.90	27.48	39.81	40.04	39.77 »
H	7.12	6.90	6.87	5.16	5.00	4.97 »

Basisch isoarabinsaurer Kalk: $(C_6H_9O_5)_2Ca . CaO + 8H_2O$. Das normale Kalksalz zersetzt sich sehr leicht in ein basisches von dieser Zusammensetzung, nach der Gleichung:

$$2(C_6H_9O_5)_2Ca + H_2O = (C_6H_9O_5)_2Ca . CaO + 2C_6H_{10}O_5.$$

Beim Trocknen des normalen Salzes sowohl, als beim anhaltenden Erhitzen seiner Lösung und selbst längerem Stehen der eingedampften Lösung oder des krystallisirten Salzes erfolgt stets die Umsetzung eines Theiles des Salzes in diesem Sinne. Ein Theil des Salzes bleibt alsdann stets ungelöst zurück, resp. scheidet sich aus der Lösung aus.

Das basische Salz ist ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver.

Es enthält:

	Gefunden	Theorie
H_2O	25.6	25.6 pCt.
Ca	19.2	19.13 »

Es ist ausserordentlich schwer verbrennlich und sonst dem weinsauren Kalk ähnlich. Es löst sich wie dieser in Kalilauge und fällt beim Erhitzen der Lösung aus. Es reducirt salpetersaures Silber bei Gegenwart von Ammoniak. Letztere Eigenschaft besitzt auch das normale Salz.

Bleisalze. Essigsaures Blei erzeugt in der Lösung des isoarabinsauren Kalkes sofort einen schwach gelben Niederschlag, in welchem (neben 4.7 pCt. Wasser) 48.3 pCt. Blei, berechnet auf trockene Substanz, enthalten sind. Aus der abfiltrirten Lösung scheidet sich nach kurzer Zeit ein rein weisser Niederschlag aus, in welchem 7.81 pCt. Wasser, und 61.0 pCt. Blei, berechnet auf trockene Substanz, gefunden wurden.

Das normale Salz $(C_6H_9O_5)_2Pb$ erfordert 39.1, das nach der Formel $(C_6H_9O_5)_2Pb . PbO$ zusammengesetze basische Salz 55.0 pCt. und das Salz $(C_6H_9O_5)_2Pb . 2PbO$: 63.6 pCt. Blei.

Der sofort entstehende Niederschlag ist demnach seiner Hauptmenge nach das normale Salz; das aus dem Filtrate abgeschiedene aber besteht hauptsächlich aus dem zweiten basischen Salze.

Das Isoarabinsäurehydrat bildet sich bei der Einwirkung des Ferrosulfates auf Weinsäure neben Isoarabinsäure in geringer Menge. Ich erhielt davon soviel, um zwei Verbrennungen vornehmen zu können; dieselben ergaben:

	I.	II.
C	41.35	41.12 pCt.
H	6.69	6.64 »

Die Zusammensetzung dieses Körpers entspricht demnach nahezu der Formel $C_6H_{12}O_6$, welche 40.0 pCt. Kohlenstoff und 6.6 pCt. Wasserstoff verlangt, und ist also mit Dextrose isomer. Der Körper reducirt Fehling'sche Lösung nicht. Der geringen Menge wegen konnte ich ihn nicht näher untersuchen.

Bei der beschriebenen Reaction entstehen ausser diesen zwei Körpern noch andere. Der graugelbe Niederschlag, welcher sich beim Erwärmen der Lösung bildete, und den ich ursprünglich für Ferrisulfat hielt, erwies sich thatsächlich als das Salz einer an Sauerstoff reichen Säure und nahezu schwefelsäurefrei. Eine vorläufige Analyse des nicht ganz reinen Salzes lieferte:

Fe	14.2 pCt.
C	32.6 »
H	3.4 »

Von der Formulirung dieses Salzes muss vorläufig abgesehen werden; aber soviel steht fest, dass die Weinsäure unter dem Einflusse von Ferrosulfat zu mit den Kohlenhydraten isomeren Substanzen reducirt wird, unter gleichzeitiger Bildung sauerstoffreicherer organischer Verbindungen, während die Schwefelsäure des Eisensalzes in der Lösung verbleibt und dort mit Baryumchlorid nachgewiesen werden kann.

Ich begnüge mich hiermit nachgewiesen zu haben, dass das Eisen die Weinsäure sehr leicht reducirt und zwar zu Körpern, welche den Kohlenhydraten viel näher stehen, als irgend welche andere Pflanzensäure. Hierzu sind durchaus nicht grosse Mengen von Eisen nothwendig, ich konnte ohne Einfluss auf das Resultat die Eisenmenge auf $^1/_{10}$ der Weinsäuremenge herabsetzen und glaube, dass directes Sonnenlicht von wesentlichem Einfluss sein dürfte. Auch dürfte die Form, in welcher das Eisen zur Wirkung gelangt, maassgebend sein.

Die Ergebnisse dieser Arbeit lassen uns die Rolle des Eisens im Chlorophyll ahnen, sie bilden deshalb eine Stütze der Liebig'schen Theorie, und da ich wiederholt in den Rohlösungen der Isoarabinsäure das Auftreten solcher Körper beobachtete, welche Kupferoxyd reducirten, beim weiteren Aufarbeiten aber wieder verschwanden, so glaube ich begründete Ursache zu haben, auszusprechen, dass durch Einwirkung gewisser Eisenverbindungen die synthetische Darstellung des Zuckers selbst aus Weinsäure oder einer anderen Pflanzensäure nicht ausgeschlossen ist.

Schliesslich sage ich Hrn. Rözsényi, der seine freie Zeit gerne opferte, um mich bei dieser Arbeit zu unterstützen, meinen freundlichsten Dank.

Budapest, den 19. März 1889.

---

154. C. Fahlberg und R. Barge: Ueber die *o*-Sulfobenzoësäure und einige Derivate derselben.

(Eingegangen am 20. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einigen Jahren vermuthete der eine von uns (F.)[1]), bei der Behandlung des Benzoësäure-Sulfinids mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr bei 150° die freie *o*-Sulfobenzoësäure erhalten zu haben. Da die eingehende Untersuchung dieser Substanz untergeordneten Werth hatte, wurde sie damals unterlassen. Inzwischen

[1]) Amerik. Chem. Journ. I, No. 6, S. 436.

haben sich nun Brackett und Hayes[1]) mit der Darstellung der *o*-Sulfobenzoësäure ausführlich beschäftigt.

Bei der Beschreibung der Eigenschaften der freien Säure geben sie an, dass sie unter Zersetzung und Bildung eines weissen Sublimates schmilzt. Das Sublimat halten sie für das Anhydrid der *o*-Sulfobenzoësäure.

Die Existenz einer solchen Verbindung erschien nicht unwahrscheinlich, da man eine ähnliche bei der Phtalsäure bereits kennen gelernt hatte. Auch war es nicht ausgeschlossen, dass bei der Einwirkung von Ammoniak auf ein solches Anhydrid Benzoësäure-Sulfinid gebildet würde und dass diese Bildungsweise unter Umständen einer technischen Verwerthung fähig gewesen wäre.

Zum Zwecke der Darstellung von *o*-Sulfobenzoësäure glaubten wir nach den Angaben von Brackett und Hayes vortheilhaft arbeiten zu können und verfuhren daher in nachstehender Weise:

Benzoësäure-Sulfinid wurde mit einem Ueberschuss von Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, bis der Rückstand nicht mehr süss schmeckte. Letzteren prüften wir auf Chlorammonium, wobei es uns auffiel, dass die von Brackett und Hayes beobachteten Krystalle von Chlorammonium gänzlich fehlten. Bei genauerer Untersuchung fanden wir, dass der Rückstand ausschliesslich aus saurem *o*-sulfobenzoësaurem Ammon bestand und dass bei der Einwirkung von Salzsäure auf Benzoësäure-Sulfinid sich keine freie *o*-Sulfobenzoësäure gebildet hatte.

Der Vorgang musste hierbei nach folgender Gleichung erfolgt sein:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>NH + 2H_2O = C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\SO_2ONH_4\end{matrix}$$

Nach wiederholtem Umkrystallisiren gab der Körper bei der Analyse folgende Resultate, welche die oben angeführte Annahme der Bildung von saurem *o*-sulfobenzoësaurem Ammon bestätigten:

I. 0.3025 g Substanz gaben 0.3174 g Baryumsulfat[2]).
II. 0.1257 g Substanz gaben 0.1353 g Baryumsulfat.
III. 0.3402 g Substanz gaben 0.3550 g Baryumsulfat.
I. 0.4241 g Substanz gaben 0.5914 g Kohlensäure und 0.1566 g Wasser.
II. 0.3542 g Substanz gaben 0.4942 g Kohlensäure und 0.1310 g Wasser.
III. und IV. 1.8863 g und 1.8528 g Substanz wurden mit Kali gekocht; das entweichende Ammoniak neutralisirte 16.4 bezüglich 16.15 ccm ½ Normal-Schwefelsäure.

---

[1]) Amerik. Chem. Journ. IX, No. 6, S. 399.

[2]) Sämmtliche Schwefelbestimmungen wurden nach der Methode von Fahlberg und Iles, diese Berichte XI, 1187, ausgeführt.

	Berechnet für $C_6H_4<^{COOH}_{SO_2ONH_4}$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	38.3	38.0	38.1	—	—	pCt.
H	4.1	4.1	4.1	—	—	»
S	14.61	14.42	14.80	14.34	—	»
NH_3	7.76	—	—	7.4	7.4	»

Die Eigenschaften dieses, isomorph mit dem sauren *o*-sulfobenzoësauren Kali krystallisirenden Salzes sind bereits hinreichend bekannt, so dass ihre Angabe hier unterlassen werden kann.

Es hat uns sehr befremdet, dass Mr. A. F. Linn die Schwefelbestimmung von dieser Substanz für Brackett und Hayes ausgeführt und dabei 15.72 pCt. Schwefel gefunden hat.

Auf Grund der oben angeführten Thatsachen darf mit Bestimmtheit angenommen werden, dass Brackett und Hayes überhaupt keine *o*-Sulfobenzoësäure in Händen gehabt haben und dass ihre Analysen und Schlussfolgerungen falsche gewesen sind.

o-Sulfobenzoësäure.

Die Darstellung der *o*-Sulfobenzoësäure gelingt nach einer der folgenden Methoden am besten:

1. Durch Zersetzen des *o*-sulfobenzoësauren Silberoxydes mittels Salzsäure oder Schwefelwasserstoff.

   Ersteres wird als krystallinischer Niederschlag erhalten, wenn man eine concentrirte Lösung von neutralem *o*-sulfobenzoësaurem Ammon mit der äquivalenten Menge Silbernitrat (auf 1 Molekül Ammonsalz 2 Moleküle Silbernitrat) versetzt.

   Man bewirkt die Abscheidung des Silbers durch Zusatz von titrirter Salzsäure oder durch Einleiten von Schwefelwasserstoff; aus dem Filtrate vom Chlorsilber bezüglich Schwefelsilber erhält man beim Eindampfen die freie *o*-Sulfobenzoësäure.

2. Durch Zersetzung irgend eines neutralen oder sauren Salzes der *o*-Sulfobenzoësäure mittels überschüssiger concentrirter Schwefelsäure in der Wärme. Bei dem Erkalten des Reactionsgemisches scheidet sich die *o*-Sulfobenzoësäure aus, welche über Glaswolle abgesaugt und aus wenig Wasser umkrystallisirt wird.

Die nach einer dieser Methoden dargestellte *o*-Sulfobenzoësäure bildet prismatische Krystalle mit 3 Molekülen Krystallwasser. Es ist jedoch schwer, wenn nicht unmöglich, letzteres direct zu bestimmen. Während einerseits bei 100° nur etwa die Hälfte des vorhandenen Wassers entweicht, tritt bei einer Temperatur zwischen 100 und

105° C. bereits starke Zersetzung unter Braunfärbung ein, wobei das Gewicht beständig abnimmt. Ebenso verliert die Säure im Vacuum über Schwefelsäure nur einen Theil ihres Wassers.

Beim Erwärmen schmilzt die *o*-Sulfobenzoësäure in ihrem Krystallwasser. In Wasser und Alkohol ist sie leicht löslich, in Aether dagegen unlöslich.

Bei der Analyse wurden folgende Werthe erhalten:

I. 0.2784 g Substanz gaben 0.3316 g Kohlensäure und 0.1217 g Wasser.

II. 0.3178 g Substanz gaben 0.3808 g Kohlensäure und 0.1404 g Wasser.

III. 0.3140 g Substanz gaben 0.2920 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_6H_4<^{COOH}_{SO_2OH} + 3Ag$		Gefunden I.	II.	III.	
C	32.81	32.48	32.65	—	pCt.
H	4.69	4.86	4.91	—	»
S	12.50	—	—	12.78	»

Somit wäre die dritte der Sulfobenzoësäuren dargestellt und ihre Existenz ausser Frage gestellt.

o-Sulfobenzoësäure-Anhydrid.

Wird Acetylchlorid im Ueberschuss auf *o*-Sulfobenzoësäure einwirken gelassen, so geht dieselbe unter Wasserabspaltung in das Anhydrid über. Die Einwirkung ist anfangs eine lebhafte und geht schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich; gegen das Ende des Versuches ist jedoch geringe Erwärmung nöthig. Man erhält eine vollständig klare Lösung, aus welcher sich beim Erkalten monokline Tafeln abscheiden. Dieselben werden am besten aus wasserfreiem Benzol umkrystallisirt.

Das Anhydrid lässt sich auch darstellen, indem man trocknes, *o*-sulfobenzoësaures Kali mit Phosphorpentachlorid gemäss nachstehender Gleichung

$$3\,C_6H_4<^{COOK}_{SO_2OK} + PCl_5 = 5\,KCl + KPO_3 + 3\,C_6H_4<^{CO}_{SO_2}>O$$

im zugeschmolzenen Rohr auf 180° erhitzt und das Reactionsgemisch mit wasserfreiem Benzol oder Aether extrahirt. Aus der Lösung krystallisiren beim Erkalten grosse, monokline Tafeln von *o*-Sulfobenzoësäure-Anhydrid, die bei 118—119° schmelzen. War der Aether nicht absolut wasserfrei, so wird ihm das Wasser entzogen und aus der ätherischen Lösung scheiden sich die prismatischen Krystalle der *o*-Sulfobenzoësäure neben den monoklinen Tafeln des Anhydrids aus.

Letztere sind in kaltem Wasser unlöslich, sie trüben sich jedoch unter Wasseraufnahme; in der Wärme erfolgt die Lösung sofort.

Bei der Elementaranalyse wurden folgende Werthe erhalten:

0.2688 g Substanz gaben 0.4386 g Kohlensäure und 0.0752 g Wasser.

Ber. für $C_6H_4<^{CO}_{SO_2}>O$		Gefunden
C	45.65	44.5 pCt.
H	2.17	3.1 »

Die grosse Verwandtschaft des Anhydrids zum Wasser erschwert seine Reindarstellung ausserordentlich; sie ist auch die Ursache, weshalb die bei der Analyse gefundenen Werthe für Kohlenstoff und Wasserstoff mit den berechneten nicht gut übereinstimmen. Es erschien daher nothwendig, durch Substitution einen Körper darzustellen, der durch seine beständigeren Eigenschaften die Ausführung einer genauen Analyse erlaubte und durch die Art seiner Bildung einen sicheren Schluss auf die Constitution des Anhydrids gestattete. Wir hielten es für das Geeignetste, die Einwirkung von Ammoniak auf das Anhydrid zu studiren, welche bei der Phtalsäure bekanntlich zur Imidbildung führt.

Es war immerhin nicht ausgeschlossen, mit Rücksicht auf die abweichenden Eigenschaften der *o*-Sulfobenzoësäure, dass die Reaction auch in anderer Weise verlaufen konnte, weshalb wir bei der Untersuchung auf folgende 4 möglichen Fälle Rücksicht zu nehmen hatten:

1) $C_6H_4<^{CO}_{SO_2}>O + NH_3 = C_6H_4<^{CO}_{SO_2}>NH + H_2O$;

2) $C_6H_4<^{CO}_{SO_2}>O + 2NH_3 = C_6H_4<^{CONH_2}_{SO_2NH_2} + H_2O$;

3) $C_6H_4<^{CO}_{SO_2}>O + 2NH_3 = C_6H_4<^{COONH_4}_{SO_2NH_2}$;

4) $C_6H_4<^{CO}_{SO_2}>O + 2NH_3 = C_6H_4<^{CONH_2}_{SO_2ONH_4}$.

Was die Ausführung des Versuches anlangt, so geschah dieselbe anfangs in der Weise, dass trocknes Ammoniak über schmelzendes Anhydrid geleitet wurde. Dieses Verfahren ist jedoch nicht zu empfehlen; das Anhydrid zersetzt sich leicht unter Braunfärbung und die Einwirkung des Ammoniaks geht wegen der geringen Berührungsfläche nur unvollkommen vor sich.

Eine bessere Ausbeute und ein reineres Product erhält man, indem man das Anhydrid in Benzol löst und in die heisse Lösung trocknes Ammoniak einleitet. Es scheidet sich ein weisser Niederschlag aus, dessen Zusammensetzung auf Grund der folgenden Untersuchungen festgestellt wurde:

1) fanden wir, dass er nicht süss schmeckte, woraus sich ergab, dass die Reaction nicht nach Gleichung 1 verlaufen sein konnte;
2) entwickelte der Körper beim Kochen mit verdünnten Alkalien Ammoniak; er konnte daher kein Diamid der *o*-Sulfobenzoësäure sein;

3) wurde er auch beim Erwärmen auf 200° nicht süss, während dies bekanntlich bei allen Salzen der *o*-Sulfaminbenzoësäure der Fall ist.

Mithin konnte die Reaction nur nach Gleichung 4 verlaufen sein und sich das Ammonsalz der Benzaminsulfosäure gebildet haben, das mit dem *o*-sulfaminbenzoësauren Ammon isomer ist.

Der aus Alkohol umkrystallisirte Körper gab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0.2237 g Substanz gaben 0.2398 g Baryumsulfat.

II. 0.3026 g Substanz gaben bei 21.7° C. und 761.9 mm Barom. 34.0 ccm Stickstoff.

Ber. für $C_6H_4<^{CONH_2}_{SO_2ONH_4}$		Gefunden I.	Gefunden II.	
S	14.68	14.73	—	pCt.
N	12.84	—	12.77	»

Der angegebene Verlauf der Reaction beweist, dass die Gruppe SO_2 eine grössere Neigung besitzt, sich mit dem Hydroxyl- bezügl. Anhydridsauerstoff zu verbinden, als die benachbarte Carbonylgruppe. Hierdurch unterscheidet sich die *o*-Sulfobenzoësäure ganz besonders von der ähnlich constituirten *o*-Phtalsäure. Man kann diesen Unterschied auch bei anderen Gelegenheiten deutlich beobachten: während beispielsweise phtalsaures Ammon beim Erhitzen unter Wasserabspaltung leicht in Phtalimid übergeht, ist die analoge Zersetzung bei der *o*-Sulfobenzoësäure erst zu beobachten, nachdem weitgehende Zersetzungen eingetreten sind.

o-Benzaminsulfosaures Ammon.

Das nach der angegebenen Methode dargestellte *o*-benzaminsulfosaure Ammon bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, feine, weisse Nadeln, welche bei 255—256° schmelzen und in Wasser leicht löslich sind. Aus der concentrirten, wässrigen Lösung scheiden sich körnige, stark glänzende Krystalle aus, anscheinend die wasserhaltige Verbindung.

Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 170° C. geht *o*-benzaminsulfosaures Ammon unter Wasseraufnahme und theilweiser Abspaltung von Ammoniak in saures *o*-sulfobenzoësaures Ammon über, gemäss nachstehender Gleichung:

$$C_6H_4<^{CONH_2}_{SO_2ONH_4} + H_2O + HCl = C_6H_4<^{COOH}_{SO_2ONH_4} + NH_4Cl.$$

Das *o*-benzaminsulfosaure Ammon zersetzt sich beim Erhitzen in ähnlicher Weise wie *o*-sulfobenzoësaures Ammon; unter den Zersetzungsproducten lässt sich Benzoësäure-Sulfinid in Spuren nachweisen.

o-Benzaminsulfosaures Silberoxyd.

Versetzt man eine concentrirte, wässerige Lösung von *o*-benzaminsulfosaurem Ammon mit einer concentrirten Silbernitratlösung in dem

Verhältniss von 1 Molekül Ammonsalz zu 1 Molekül Silbernitrat, so krystallisirt nach einiger Zeit *o*-benzaminsulfosaures Silberoxyd aus.

Die stark glänzenden Krystalle bilden monokline Tafeln, welche am Licht beständig sind, sich jedoch in Berührung mit organischen Körpern (Filtrirpapier) leicht zersetzen.

Das *o*-benzaminsulfosaure Silberoxyd krystallisirt mit 1 Molekül Krystallwasser, es besitzt die Eigenschaft, Ammoniak bzw. Ammonsalze leicht zurückzuhalten, weshalb bei der Silberbestimmung durchschnittlich zu niedrige Resultate erhalten wurden:

I. 0.3130 g Substanz gaben 0.1350 g Chlorsilber.

II. 0.4391 g Substanz gaben 0.1897 g Chlorsilber.

III. 0.3339 g Substanz gaben 0.2321 g Baryumsulfat.

II. 0.2758 g Substanz verloren bei 120° 0.0146 g Wasser.

IV. 0.4217 g Substanz gaben bei 18.1° C. und 751.5 mm Barometerstand 15.6 ccm Stickstoff.

	Berechnet für $C_6H_4<^{CONH_2}_{SO_2OAg} + aq$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
Ag	33.14	32.46	32.52	—	—	pCt.
S	9.81	—	—	9.55	—	»
N	4.29	—	—	—	4.24	»
H_2O	5.52	—	5.29	—	—	»

o-Benzaminsulfosäure.

Man erhält die freie *o*-Benzaminsulfosäure durch Zersetzen ihres Silbersalzes mit Schwefelwasserstoff. Aus dem Filtrat von Schwefelsilber krystallisirt sie beim Eindampfen in derben, prismatischen Krystallen mit 1 Molekül Krystallwasser.

I. 0.3447 g Substanz gaben 0.3594 g Baryumsulfat.

II. 0.3292 g Substanz gaben bei 19.2° C. und 759 mm Barometerstand 17.9 ccm Stickstoff.

III. 0.4479 g lufttrockene Substanz verloren bei 120° C. 0.0366 g Wasser.

	Berechnet für $C_6H_4<^{CONH_2}_{SO_2OH} + aq$	Gefunden I.	II.	III.	
S	14.61	14.51	—	—	pCt.
N	6.39	—	6.27	—	»
H_2O	8.22	—	—	8.17	»

Die *o*-Benzaminsulfosäure ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Erst beim Schmelzen mit Kali entwickelt sie Ammoniak, beim Erhitzen für sich wird kein Ammoniak abgespalten; sie ist isomer mit der *o*-Sulfaminbenzoësäure.

Nachdem wir uns davon überzeugt hatten, dass die von Brackett und Hayes als *o*-Sulfobenzoësäure beschriebene Verbindung in der That keine *o*-Sulfobenzoësäure gewesen war, mussten wir mit ziemlicher Sicherheit vermuthen, dass auch das von Remsen und Hayes [1]) aus dem Ammonsalz der *o*-Sulfobenzoësäure und Resorcin dargestellt gewesene Product kein Sulfofluoresceïn gewesen sein konnte. Ein vorläufiger Versuch überzeugte uns bald davon, dass die von Remsen und Hayes beschriebene und analysirte Verbindung in der That stickstoffhaltig war, was den Herren im Verlauf der Untersuchungen über diesen Gegenstand gänzlich entgangen ist.

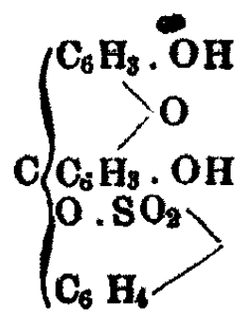
Die Vermuthung, aus der *o*-Sulfobenzoësäure und Resorcin einen dem Fluoresceïn Bayer's analogen Körper zu erhalten, konnte nicht besonders auffallen, indem sich schon bei früherer Gelegenheit die Aehnlichkeit im Verhalten der *o*-Sulfobenzoësäure und der *o*-Phtalsäure herausgestellt hatte und es nur der bis dahin noch nicht dargestellt gewesenen *o*-Sulfobenzoësäure bedurft hatte, um die Reaction mit Erfolg studiren zu können.

Im Nachstehenden beabsichtigen wir nun, unsere Untersuchungen über die Verbindung Remsen's und über das eigentliche Fluoresceïn der *o*-Sulfobenzoësäure, letztere, soweit es uns bis jetzt möglich ist, bekannt zu geben.

Remsen und Hayes stellen die von ihnen beschriebene Verbindung nach folgender Vorschrift dar:

Freie, trockene *o*-Sulfobenzoësäure (in Wahrheit das saure Ammonsalz derselben) wird mit Resorcin in dem Verhältniss 1 : 1.2 gemischt und die Mischung in einem grossen Probirglas im Schwefelsäurebad allmählich erhitzt. Bei 100—110° schmilzt das Gemisch; man erwärmt bis 178—180° und erhält das Bad etwa 7 Stunden bei dieser Temperatur. Die geschmolzene Masse färbt sich dunkelroth und wird nach längerem Erhitzen dickflüssig. Gegen das Ende des Processes scheiden sich gelbe Krystalle aus. Man lässt nach der angegebenen Zeit erkalten, löst alsdann in heissem Wasser und filtrirt. Nach dem Eindampfen der Lösung scheiden sich aus derselben beim Erkalten kleine, röthlichgelbe Krystalle aus, die gut abgesaugt und behufs Reinigung aus Wasser umkrystallisirt werden.

Sie repräsentiren nach Angabe der Verfasser Sulfofluoresceïn von der Formel:



[1]) Americ. Chem. Journ. Vol. 9, No. 5, S. 372.

J. Remsen und C. W. Hayes begründen diese Annahme durch die Angabe nachstehender Analysen:

	Berechnet für $C_{19}H_{12}O_6S + 2aq$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	56.44	—	—	—	—	pCt.
H	2.97	—	—	—	—	»
O	23.76	—	—	—	—	»
S	7.92	—	8.80	7.91	7.89	»
H_2O	8.91	8.5	—	—	—	»

Die gereinigte Substanz bildet kleine, strohgelbe, blätterige Krystalle, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. In verdünnter, alkalischer Lösung zeigen sie im auffallenden Licht schwache Fluorescenzerscheinungen.

Ihre Entstehung und ihre Eigenschaften rechtfertigen in keiner Weise die Annahme, dass sie die oben angegebene Constitution besitzen.

Der Umstand, dass sie beim Kochen mit Kali Ammoniak entwickelten, deutete darauf hin, dass die Gruppe NH_4 noch an der Sulfogruppe verblieben war und dass die Anlagerung von Resorcin nur an der Carboxylgruppe stattgefunden haben konnte.

Nimmt man an, dass 1 Molekül saures *o*-sulfobenzoësaures Ammon sich mit einem Molekül Resorcin verbindet, so würde dem Condensationsproduct die empirische Formel $C_{13}H_{13}O_6SN$, gemäss folgender Gleichung zukommen:

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\SO_2ONH_4\end{matrix} + C_6H_4<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} = C_{13}H_{13}O_6SN + H_2O.$$

Die Analysen der nach Vorschrift dargestellten und gereinigten Substanz zeigen in der That die Richtigkeit dieser Annahme:

I. 0.3108 g Substanz gaben 0.2109 g Baryumsulfat.

II. 0.3064 g Substanz gaben 0.2115 g Baryumsulfat.

III. 1.2500 g Substanz verloren bei 120° C. 0.1329 g Wasser.

IV. 0.2461 g Substanz gaben 0.4052 g Kohlensäure und 0.1254 g Wasser.

V. 0.3807 g Substanz gaben bei 16° C. und 759.4 mm Barom. 13.7 ccm Stickstoff.

	Berechnet f. $C_{19}H_{12}O_6S + 2aq$ (Remsen's Sulfofluoresceïn)	Berechnet f. $C_{13}H_{13}O_6SN + 2aq$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	
C	56.44	44.96	—	—	—	44.90	—	pCt.
H	3.96	4.90	—	—	—	5.66	—	»
O	31.68	36.89	—	—	—	—	—	»
S	7.92	9.22	9.33	9.48	—	—	—	»
N	—	9.03	—	—	—	—	4.19	»
H_2O	8.91	10.38	—	—	10.63	—	—	»

Anlässlich der Wasserbestimmung sagen Remsen und Hayes auf S. 374 ihrer Abhandlung:

»Bei der Bestimmung des Krystallwassers wurde die Substanz bis zum constanten Gewicht während 10 Stunden auf 106—123° C. erhitzt. Beim Stehen an der Luft erlangte sie rasch ihr ursprüngliches Gewicht wieder. Wurde sie einige Zeit auf 130—140° erwärmt, so bekam sie eine röthliche Farbe und verlor mehr als 10 pCt. ihres Gewichtes, welches jedoch beim Stehen an der Luft nicht wieder aufgenommen wurde«.

Gegen diese Ausführung ist zu bemerken, dass bereits bei 120° sämmtliches Wasser (10.4 pCt.) entweicht.

Die Verbindung wird beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 200° in Resorcin und *o*-sulfobenzoësaures Ammon zersetzt. Diese Zersetzung ist sehr wohl durch die Annahme zu erklären, dass die fragliche Verbindung der Resorcin-Aether der *o*-Sulfobenzoësäure, bezüglich dessen Ammonsalz sei und nachstehende Constitution besitze:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CO.O.C_6H_4.OH \\ SO_2ONH_4 \end{matrix}$$

Es zeigte sich in der Folge jedoch, dass ihre Verseifung weder durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak, noch durch Kochen mit Kali, noch durch Erhitzen mit Barythydrat bewirkt werden konnte, somit die Annahme, sie als einen Resorcin-Aether der *o*-Sulfobenzoësäure aufzufassen, aufgegeben werden musste.

Die oben angegebene Zersetzung durch Salzsäure bei hoher Temperatur ist noch mit einer anderen Constitution vereinbar, bei welcher das Resorcin an Stelle von Hydroxyl gemäss nachstehender Formel getreten ist:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CO.C_6H_3 < \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \\ SO_2ONH_4 \end{matrix}$$

Eine ähnliche Verbindung ist bereits von Bayer[1]) durch Zersetzen des Fluoresceïns mit Natronhydrat erhalten und als Dioxybenzoylbenzoësäure aufgefasst worden. Die Ermittlung, welche der beiden oben angeführten Formeln der Substanz zukommt, kann schon auf Grund der Feststellung der Anzahl der Hydroxylgruppen erfolgen. Während bei dem Aether nur ein Hydroxylwasserstoff durch Kalium ersetzt werden kann, würde die als Keton aufgefasste Verbindung mit ihren 2 Hydroxylgruppen die doppelte Menge Alkali brauchen. Sollte durch Abspaltung von Ammoniak noch an die Sulfogruppe Kali treten können, so müsste in dem einen Falle eine Verbindung mit 2, in dem andern eine solche mit 3 Atomen Kalium erhalten werden.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 183, 23.

Zur Entscheidung dieser Aufgabe wurde die Substanz in alkoholischer Lösung mit Kali erwärmt, wobei unter Austritt von Ammoniak ein starker Niederschlag entstand, der abfiltrirt, mit Alkohol sorgfältig gewaschen und bei 120° getrocknet nachstehende Resultate bei der Analyse ergab:

0.2139 g Substanz gaben 0.1368 g Kaliumsulfat.

	Berechnet für $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\SO_2OK\end{matrix}$. $C_6H_3<\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}$	Gefunden
K	28.68	28.71 pCt.

Die Kaliumbestimmung beweist, dass in der That 3 Atome Kalium eingetreten waren; es durfte darnach die Verbindung zweifellos als eine dem Ammonsalz der Dioxybenzoylbenzoësäure correspondirende Ammonverbindung der Dioxybenzoylbenzolsulfosäure angesprochen werden.

Bevor wir diesen Gegenstand verlassen, soll nicht unerwähnt bleiben, dass bei den Analysen der von Remsen und Hayes beschriebenen Baryumverbindung des Sulfofluoresceïns ganz erhebliche Abweichungen bestehen, die in keinen Zusammenhang mit einander zu bringen sind.

Bei der Analyse der von ihnen dargestellten und erst von uns als Baryumsalz der Dioxybenzoylbenzolsulfosäure erkannten Verbindung finden sie in dem lufttrockenen Salz 15.89 bezüglich 15.90 pCt. Baryum und 7.25 pCt. Wasser.

Da das wasserfreie Baryumsalz eines Sulfofluoresceïns nach der Formel $(C_{19}H_{13}O_7S)_2Ba$ 15.1 pCt. Baryum und als wasserhaltige Verbindung mit 4 Mol. Wasser angenommen 7.35 pCt. Wasser verlangt, so folgerten sie daraus, dass ihrem Baryumsalz (jedenfalls dem wasserhaltigen?) die Formel:

$$C\left\{\begin{array}{l} C_6H_3 . OH \\ \quad\;\; > O \\ C_6H_3 . OH \\ C_6H_4 . SO_2 . O\frac{Ba}{2} \\ OH \end{array}\right.$$

zukommt, eine willkürliche Annahme, auf die wir hiermit nur hinweisen wollen.

Nach Vorstehendem glauben wir den Beweis erbracht zu haben, dass auch Remsen und Hayes nicht das wahre Fluoresceïn der *o*-Sulfobenzoësäure in Händen gehabt haben. Da wir eine reichliche Menge *o*-Sulfobenzoësäure von unserer Arbeit übrig hatten, so beschlossen wir, die Darstellung des sich von ihr ableitenden Fluoresceïns einem eingehenden Studium zu unterwerfen. Die Arbeit, die viel

Interessantes geliefert hat, ist nicht genügend abgeschlossen, um schon jetzt ein definitives Urtheil über die mögliche Zusammensetzung bezüglich Constitution der Verbindung zu gestatten, immerhin ist sie soweit gediehen, dass wir nachstehend einige Betrachtungen über die Art der Entstehung von Sulfofluorescein und einiger Möglichkeiten der Bindung von Resorcin und *o*-Sulfobenzoësäure zu knüpfen wagen.

Aufgefallen ist uns, dass diese interessante Reaction nicht im Sinne der Fluoresceïnbildung, wie sie Remsen annimmt, verläuft, sondern dass ein Condensationsproduct von 1 Molekül *o*-Sulfobenzoësäure mit 4 Molekülen Resorcin entsteht. Wir fanden, dass bei dem Erhitzen von 1 Molekül *o*-Sulfobenzoësäure mit 4 Molekülen Resorcin die Ausbeute von Sulfofluoresceïn nahezu doppelt so viel betrug, wie bei der Einwirkung von nur 2 Molekülen Resorcin.

Auch stellten wir fest, dass, als 2 Moleküle Resorcin auf 1 Molekül *o*-Sulfobenzoësäure genommen wurden, sich stets unveränderte *o*-Sulfobenzoësäure im Reactionsgemisch nachweisen liess. Dieser unerwartete Verlauf der Einwirkung von *o*-Sulfobenzoësäure auf Resorcin wurde auch durch die folgenden Analysen vollauf bestätigt:

I. Darstellung:

0.2722 g Substanz gaben 0.1040 g Baryumsulfat = 5.24 pCt. Schwefel.
0.2994 g Substanz gaben 0.1101 g Baryumsulfat = 5.05 pCt. Schwefel.
0.4668 g Substanz verloren bei 140° 0.0533 g Wasser = 11.42 pCt. Wasser.
0.2588 g Substanz gaben 0.5610 g Kohlensäure = 59.12 pCt. Kohlenstoff.
0.2716 g Substanz gaben 0.5884 g Kohlensäure = 59.04 pCt. Kohlenstoff und 0.1215 g Wasser = 4.97 pCt. Wasserstoff.

II. Darstellung:

0.2382 g Substanz gaben 0.5212 g Kohlensäure = 59.68 pCt. Kohlenstoff und 0.1054 g Wasser = 4.91 pCt. Wasserstoff.
0.3768 g Substanz verloren bei 140° 0.0421 g Wasser = 11.2 pCt. Wasser.
0.2487 g Substanz gaben 0.0973 g Baryumsulfat = 5.38 pCt. Schwefel.

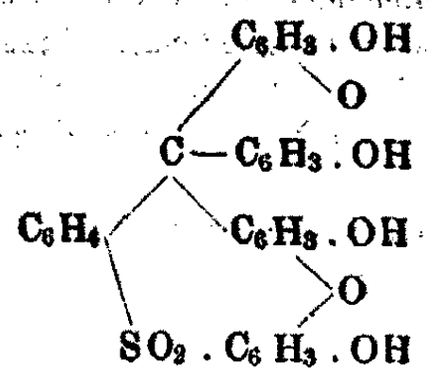
III. Darstellung:

0.3595 g Substanz verloren bei 140° 0.0409 g Wasser = 11.38 pCt. Wasser.
0.2052 g Substanz gaben 0.0798 g Baryumsulfat = 5.34 pCt. Schwefel.

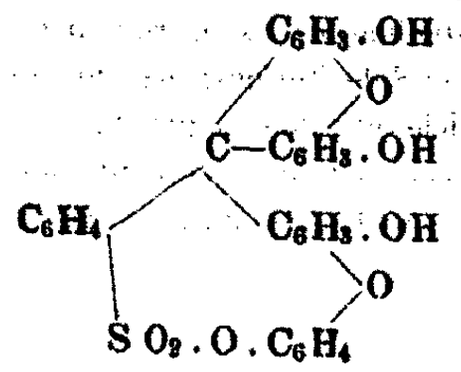
	Berechnet für $C_{19}H_{12}O_6S$ + 2 aq (1 Mol. *o*-Sulfobenzoësäure + 2 Mol. Resorcin nach Remsen)	Berechnet für $C_{31}H_{20}O_8S$ + 4 aq (1 Mol. *o*-Sulfobenzoësäure + 4 Mol. Resorcin)	Gefunden I. Darstellung		II. Darstellung	III. Darstellung	
C	56.44	59.60	59.12	59.04	59.68	—	pCt.
H	3.96	4.50	—	4.97	4.91	—	»
S	7.92	5.13	5.24	5.05	5.38	5.34	»
H_2O	8.91	11.54	11.42	—	11.20	11.38	»

Nimmt man die Condensation im Sinne Bayer's an der Carboxylgruppe an, so lassen sich von der empirischen Formel $C_{31}H_{20}O_8S$ 3 mögliche Constitutionen ableiten, nämlich:

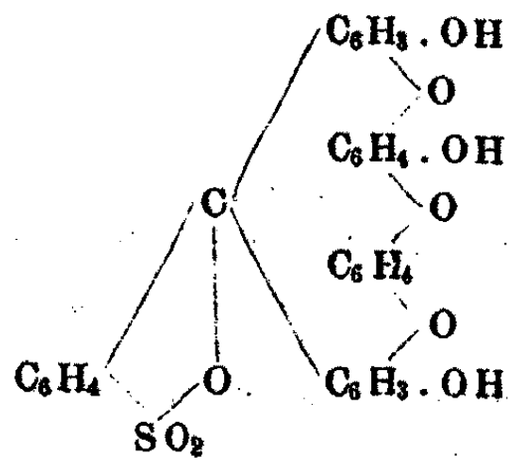
1.



2.

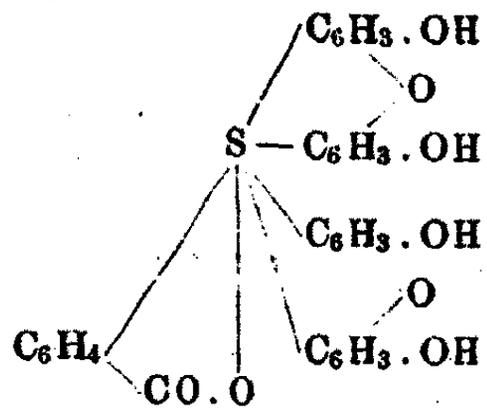


3.



Da bis jetzt kein ähnlicher Fall vorliegt, in dem eine *o*-Sulfosäure auf das Verhalten gegen einfach und doppelt hydroxylirte Benzole geprüft worden ist, so ist selbst eine Auffassung im Sinne folgender Formel zulässig:

4.



Nimmt man eine derartige Bindung am 6werthigen Schwefelatom an, so erklärt sich die Condensation mit 4 Molekülen Resorcin in der Weise, dass an Stelle der 4 Sauerstoffbindungen in der Sulfogruppe 2 Doppel-Resorcinmoleküle

$$\begin{array}{c} -C_6H_3.OH \\ \diagup O \\ -C_6H_3.OH \end{array}$$

treten, im übrigen aber die Stellung der anderen Atomgruppen dieselbe wie in Bayer's Fluorescein bleibt.

Die Prüfung, ob auch von den einfach hydroxylirten Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe 4 Moleküle zur Condensation erforderlich sind, um ähnliche Verbindungen zu liefern, sowie das Studium der sich von den Sulfophtaleïnen ableitenden Zersetzungs- und Substitutionsproducte, aus denen sich die Constitution mit völliger Sicherheit bestimmen lassen wird, behalten wir uns zum Gegenstand einer späteren Veröffentlichung vor.

Salbke, Westerhüsen a. d. Elbe, den 10. März 1889.

---

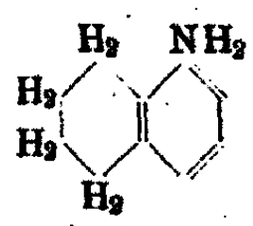
155. Eug. Bamberger: Beziehungen zwischen chemischen Eigenschaften und Constitution hydrirter Basen[1]).

[Mittheilung aus dem Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

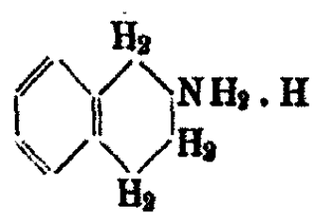
(VII. Mittheilung über Hydronaphtylamine.)

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die bisher beschriebenen Tetrahydronaphtylamine[2]), deren Constitution erwiesenermaassen in den Schemen



α-Tetrahydronaphtylamin



β-Tetrahydronaphtylamin

Ausdruck findet, gehören zwei principiell verschiedenen Körperklassen an, deren abweichendes Verhalten in der Stellung jener vier additiven Wasserstoffatome gesucht wurde, welche jeder von beiden eigenthümlich ist. Die Ergebnisse früherer Untersuchungen gipfelten in dem Satz[3]): nicht der chemische Ort der Amidogruppe, sondern die Vertheilung der Wasserstoffatome ist maassgebend für die Signatur der

---

[1]) Diese und die folgende Abhandlung enthält die allgemeinen Ergebnisse, welche aus Specialuntersuchungen über verschiedenartige Hydrobasen abgeleitet sind. Ueber die mit einer Reihe von Praktikanten des hiesigen Laboratoriums ausgeführten Experimentalarbeiten lasse ich specielle Mittheilungen in Gemeinschaft mit diesen Herren nachfolgen.

[2]) Bamberger und Müller, diese Berichte XXI, 847 und 1112. — Bamberger und Althausse, diese Berichte XXI, 1786 und 1892.

[3]) Diese Berichte XXI, 1789.

hydrirten Körper. Sucht eines derselben beim Eintritt in eine aromatische Base dasjenige Kohlenstoffatom auf, welches mit dem Ammoniakrest verbunden ist, so ändert sich der Typus der Verbindung; im andern Falle bleibt er erhalten.

Dieser Satz — damals in Form einer zwar wahrscheinlich zutreffenden, indess nicht sicher erwiesenen Vermuthung ausgesprochen — darf heute als thatsächlich feststehend gelten.

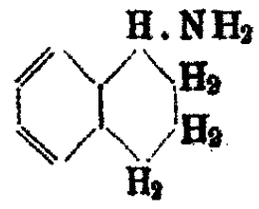
Um nämlich zu zeigen, dass das einem ringförmigen System angehörende, zugleich mit Wasserstoff und Amid beladene Kohlenstoffatom der alleinige Träger jener eigenthümlichen, im Grossen und Ganzen aliphatischen Functionen des Tetrahydro-β-naphtylamins ist, konnte man zwei Wege einschlagen; es war darzustellen:

entweder — ein β-Tetrahydronaphtylamin, dessen additive Wasserstoffatome dem nichtsubstituirten Benzolkern angehören,

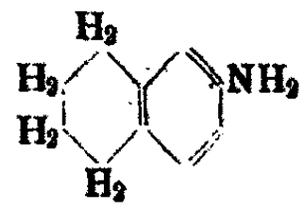
oder — ein α-Tetrahydronaphtylamin, dessen additive Wasserstoffatome dem substituirten Benzolkern angehören.

Zeigte sich, dass der aromatische Charakter in jenem noch erhalten, in diesem dagegen zerstört ist, so war die Beweisführung, dass der Typus hydrirter Basen — unabhängig vom chemischen Ort der substituirenden Gruppe — lediglich durch die Stellung der Wasserstoffatome bestimmt wird, nach der positiven wie nach der negativen Seite hin gleichmässig durchgeführt.

Ich habe beide Wege eingeschlagen — beide mit gleichem Erfolg. Es liessen sich in der That zwei weitere, den oben angeführten isomere Tetrahydronaphtylamine darstellen, welche den genannten Bedingungen entsprachen, da ihre Constitution auf Grund strenger Beweisführung den Formeln



Isom. α-Tetrahydronaphtylamin



Isom. β-Tetrahydronaphtylamin

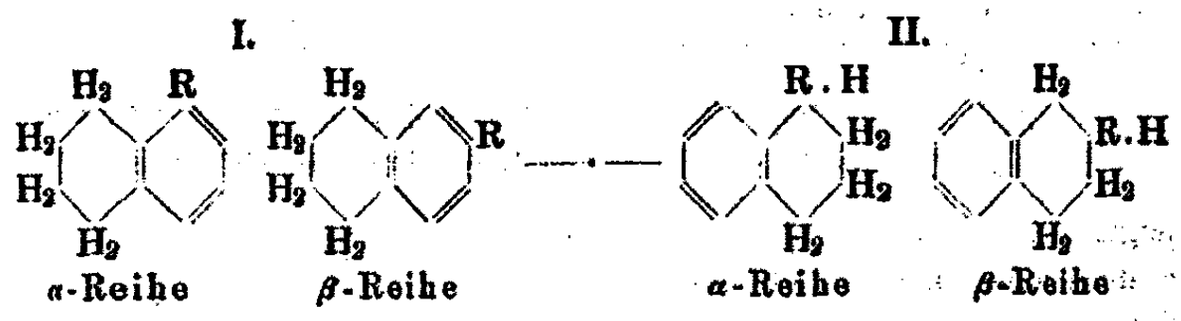
entsprechend gefunden wurde. Die beiden Hydrobasen verhalten sich nun in der That gerade umgekehrt wie die in Gemeinschaft mit Althausse und Müller früher von mir dargestellten: diejenige der α-Reihe ist in diesem Falle aliphatisch, die der β-Reihe aromatisch — genau entsprechend der jeweiligen Stellung der Wasserstoffatome.

Durch umfassende, über die verschiedenartigsten basischen Naphtalinderivate ausgedehnte Untersuchungen hat sich jetzt herausgestellt, dass einerseits sämmtliche Tetrahydrobasen, welche im stickstofffreien, andererseits sämmtliche, welche im stickstoffhaltigen Kern hydrirt

sind, einen unter sich übereinstimmenden chemischen Charakter besitzen und zwar gleichgültig, ob sie primärer, secundärer oder tertiärer Natur sind, gleichgültig ferner, ob sie zur Klasse der Monamine oder derjenigen der Diamine gehören. Jene sind in vollem Sinne aromatische Substanzen, in ihrem Chemismus nicht wesentlich von den Muttersubstanzen abweichend; diese dagegen von eigenthümlichem, im Allgemeinen zwar aliphatischem, im Einzelnen aber durchaus originellem Typus. Der chemische Ort der substituirenden Gruppe ist in beiden Klassen ohne Einfluss auf dass allgemeine Verhalten.

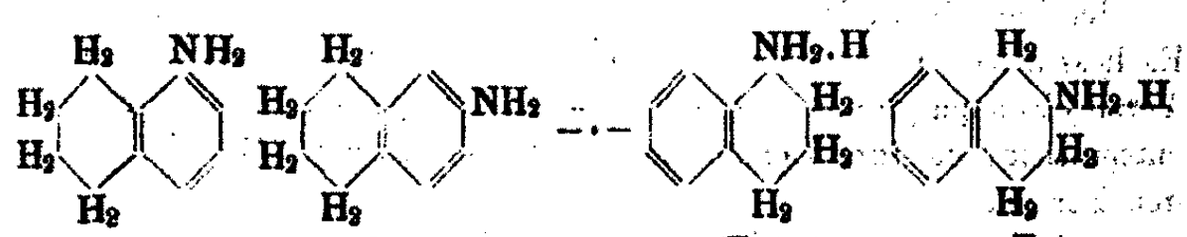
Um die mannichfachen, auf die hier charakterisirten Unterschiede zurückführenden Isomerien übersichtlich zusammenzufassen und schnellverständlich zu bezeichnen, unterscheide ich die Repräsentanten beider Kategorieen:

I. II.



α-Reihe β-Reihe α-Reihe β-Reihe

als »aromatische« (abgekürzt ar.) und »alicyclische« [1]) (abgekürzt ac.) Tetrahydrobasen. So weist z. B. der Name der vier — thatsächlich erhaltenen — Tetrahydronaphtylamine:



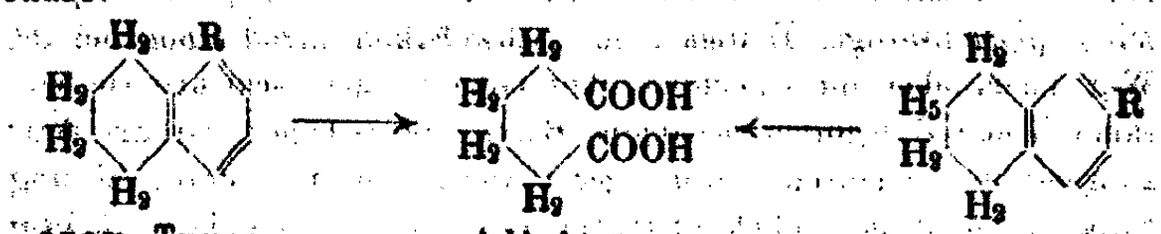
ar. Tetrahydro-α-naphtylamin ar. Tetrahydro-β-naphtylamin ac. Tetrahydro-α-naphtylamin ac. Tetrahydro-β-naphtylamin

jedem einzelnen seine Stellung im System unzweideutig an.

Die aromatischen Hydrobasen sind durch ihre Bezeichnung hinreichend charakterisirt: sie entsprechen in ihrem Chemismus genau den »normalen«, um vier Wasserstoffatome ärmeren Gliedern der Benzolreihe und zwar die secundären und tertiären im selben Maasse

[1]) Contraction aus ἀλιφαρ und cyclus = fett ringförmig. — Zincke, diese Berichte XXI, 2720, bezeichnet theilweis oder ganz hydrirte Kohlenwasserstoffe von ringförmiger Structur wie die mit offener Kohlenstoffkette, setzt aber ein R (Ring) davor; diese Nomenclatur scheint mir unzweckmässig zu sein, weil das R nicht international verständlich ist.

wie die primären. Sie geben ausnahmlos bei der Oxydation Adipinsäure:



arom. Typus der α-Reihe — Adipinsäure — arom. Typus der β-Reihe

in welchen Formeln R durch NH_2, NHC_2H_5 oder $N(CH_3)_2$ substituirt werden kann.

Diesem Oxydationsgesetz fügen sich auch die hydrirten Diamine der aromatischen Gruppe: sowohl vierfach hydrirtes ar. Ortho- wie Paranaphtylendiamin verwandeln sich bei Einwirkung von Kaliumpermanganat in Adipinsäure.

Die aromatischen Hydrobasen sind leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren, ohne Reaction auf Pflanzenfarbstoffe, ohne Verwandtschaft zur Kohlensäure und der Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs bei niederen Temperaturen — wenigstens bei nicht allzulanger Versuchsdauer — unzugänglich. Dass ihre Salze mit Mineralsäuren saure Reaction zeigen, versteht sich wohl von selbst. Allen gemeinsam ist ein kräftiges Reductionsvermögen, welches den Lösungen edler Metalle gegenüber zum Ausdruck kommt. Im Zusammenhang damit stehen die Farbreactionen, welche sie sowohl mit Eisenchlorid als mit Kaliumbichromat in saurer Lösung geben und deren specielle Nuance von der Natur der betreffenden Base abhängig ist (s. Schluss der Abhandlung). Die basische Gruppe verleiht jedem einzelnen Gliede seinen eigenthümlichen Charakter: die primären aromatischen Hydrobasen werden durch salpetrige Säure in Diazokörper, die secundären in Nitrosamine, die tertiären in *p*-Nitrosobasen verwandelt. Jedes der genannten Derivate ist noch im Vollbesitz der bekannten Reactionsrichtungen der Körperklasse, zu welcher es gehört.

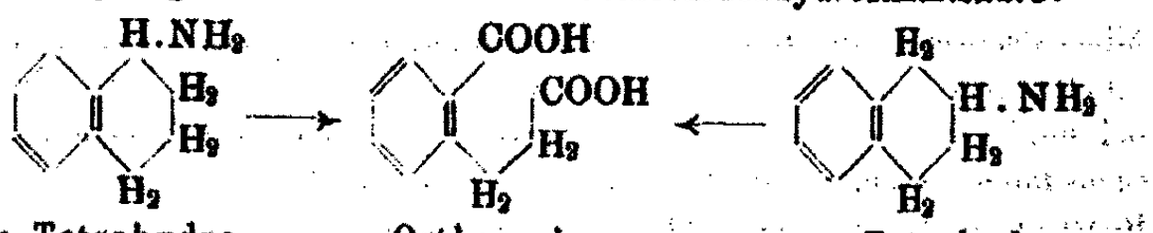
Mit Diazokörpern sind die aromatischen Tetrahydrobasen zu Farbstoffen combinirbar, deren Nuance sich in gesetzmässiger, früher erörterter Weise[1]) von derjenigen der »normalen« unterscheidet.

Die alicyclisch hydrirten Basen verhalten sich absolut anders: in ihnen ist der aromatische Typus der Muttersubstanz bis auf die letzte Spur zerstört. Im allgemeinen schliessen sie sich den Vertretern der Fettreihe auf's engste an: sie sind äusserst starke, curcumabräunende und ammoniakaustreibende Basen, alle von eigenthümlich scharfem, piperidinähnlichem Geruch und Kratzen im Schlund erregender Wirkung; sie geben neutral reagirende Salze, ziehen mit Begierde Kohlensäure aus der Luft an, sind nicht durch Vereinigung mit Diazokörpern zur Farbstoffbildung fähig, treten mit letzteren vielmehr zu

[1]) Bamberger und Bordt, diese Berichte XXII, 634.

fetten Diazoamidoverbindungen von der allgemeinen Formel $R.N_2.NHR'$ zusammen und verbinden sich — wenigstens die primären[1]) — mit explosionsartiger Heftigkeit mit Schwefelkohlenstoff schon bei 0°. Was ihnen aber ihr eigenthümliches Gepräge aufdrückt und sie von sämmtlichen Kategorien bekannter Basen unterscheidet, ist die Wirkungsart der salpetrigen Säure, gegen welche sie in neutraler Lösung vollkommen unempfindlich sind; sie erzeugen mit derselben prächtig krystallisirende, leicht lösliche Nitrite, welche ohne Gefahr irgend welcher Zersetzung aus kochendem Wasser umkrystallisirt werden können.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat zeigen die primären Vertreter — die secundären und tertiären wurden darauf nicht untersucht — übereinstimmendes Verhalten: sie öffnen einen ihrer Benzolringe und bilden eine Säure, die noch den ganzen Kohlenstoffgehalt der ursprünglichen Base besitzt — Orthocarbonhydrozimmtsäure:



ac. Tetrahydro-α-naphtylamin — Orthocarbonhydrozimmtsäure — ac. Tetrahydro-β-naphtylamin

Sämmtliche alicyclischen Basen zeigen in Form ihrer salzsauren Salze dieselbe Reaction mit Eisenchlorid: in der Kälte tritt gar keine, in der Hitze eine tief rothbraune Färbung auf. Durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure wird keine von ihnen — weder kalt noch warm — sichtbar verändert.

Reducirende Eigenschaften fehlen ihnen gänzlich; ihre Chloroplatinate — alle schön krystallisirend — werden durch kochendes Wasser nicht zersetzt. Sie scheinen auch[2]) — neben den normal gebauten Platindoppelsalzen — basische Platinate[3]) bilden zu können, welche durch Zusatz von Platinchlorid zur Lösung der freien Base entstehen und in Wasser schwierig, leicht aber in verdünnten Säuren löslich sind; im Gegensatz zu den normalen Doppelsalzen werden diese durch kochendes Wasser zersetzt.

Der Einfluss des chemischen Orts der Amidogruppe auf das allgemeine Verhalten aromatischer Basen, welcher bei den unhydrirten Gliedern bekanntlich in unverkennbarer Weise hervortritt, wird durch die Aufnahme von Wasserstoff im substituirten Kern, also beim Uebergang in die alicyclische Reihe erheblich vermindert; ein Vergleich zwischen α- und β-Naphtylamin auf der einen, und zwischen ihren

[1]) Die secundären wurden daraufhin nicht untersucht.

[2]) Soweit sie daraufhin geprüft wurden.

[3]) S. z. B. Bamberger und Hoskyns-Abrahall, »über Tetrahydro-1,5-naphtylendiamin« (demnächst erscheinend).

alicyclischen Hydroderivaten auf der anderen Seite lässt darüber keinen Zweifel. Während jene in mehr als einer Hinsicht von einander abweichen, sind sich diese überraschend ähnlich: kein Unterschied im Aussehen, Geruch, Oxydationsverhalten und Farbreactionen, auch kaum im Siedepunkt. Nur im physiologischen Charakter äussert sich der bestimmende Einfluss der Amidstellung — hier allerdings in deutlich sprechender Weise[1]).

Noch ist eines wesentlichen Unterschiedes zu gedenken, welcher zwischen aromatischen und alicyclischen Hydrobasen in physikalischer Hinsicht besteht. Beide sieden — wie nach älteren Erfahrungen auf dem Gebiete hydrirter Körper nicht anders zu erwarten war — niedriger als die aromatischen Muttersubstanzen; die Depression des Kochpunkts ist aber ungleich stärker, wenn der additionelle Wasserstoff im substituirten, als wenn er im Nachbarkern aufgenommen wird, so dass also bereits im Siedepunkt ein Fingerzeig für die Stellung der additiven Wasserstoffatome gegeben ist. An der Hand nachstehender tabellarischer Uebersicht kann man sich von der Richtigkeit dieses Satzes überzeugen:

Unhydrirte	Hydrirte	
	aromatische	alicyclische
α-Naphtylamin . 300°	Tetrahydro-α-naphtylamin 275°	Tetrahydro-α-naphtylamin . 246.5°
β-Naphtylamin [2]) . 299.5°	Tetrahydro-β-naphtylamin 276.5°	Tetrahydro-β-naphtylamin . 249.5°
α-Aethylnaphtylamin . . . . 303°	Tetrahydro-α-äthylnaphtylamin . . . 286—87°	— —
β-Aethylnaphtylamin . . . . 305°	Tetrahydro-β-äthylnaphtylamin . . . 291.5°	Tetrahydro-β-äthylnaphtylamin . . . 267°
α-Dimethylnaphtylamin [3]) . . . 274.5°	Tetrahydro-α-dimethylnaphtylamin . . 261—62°	— —
β-Dimethylnaphtylamin . . . . 305°	Tetrahydro-β-dimethylnaphtylamin . . . 287°	Tetrahydro-β-dimethylnaphtylamin . . . . ?

[1]) S. die folgende (achte) Abhandlung von Bamberger und Filehne.

[2]) Den Siedepunkt des β-Naphtylamins habe ich in Gemeinschaft mit Herrn Kitschelt noch einmal bestimmt und zu 299.5° (Th. i. D.) gefunden; die Angabe von Liebermann und Jacobson: 294° (Ann. Chem. Pharm. 211, 41) ist zu niedrig.

[3]) Ueber den Siedepunkt dieses Körpers siehe die demnächst in Gemeinschaft mit H. Helwig zu publicirende Arbeit.

Die Siedepunkte der drei Glieder einer Horizontalen bilden eine regelmässig absteigende Reihe; bei den Hydronaphtylaminen selbst beträgt die alicyclische Depression etwa das Doppelte der aromatischen.

Auch die Viscosität unterscheidet aromatische und alicyclische Hydrobasen; bei jenen ist sie grösser als bei diesen; und — wenn es erlaubt ist, aus nur zwei Vergleichsdaten einen verallgemeinernden Schluss zu ziehen —, so wären die aromatischen Glieder den alicyclischen auch in Bezug auf specifisches Gewicht überlegen.

Der Ort, welchen das Molekül der aromatischen, nichthydrirten Basen dem eintretenden Wasserstoff zur Verfügung stellt, steht in deutlich erkennbarer Beziehung zur Stellung des substituirenden Atomcomplexes — derart, dass die Basen der α-Reihe[1]) der Hydrirung nur einen und zwar den nichtsubstituirten Benzolkern, diejenigen der β-Reihe dagegen alle beide darbieten. So wurden ausschliesslich aromatische Abkömmlinge erhalten aus:

α-Naphtylamin, α-Aethylnaphtylamin, α-Dimethylnaphtylamin, α_1-α_1-Naphtylendiamin (1, 4)

während:

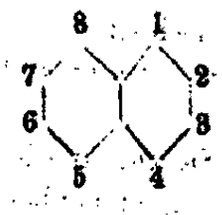
β-Naphtylamin, β-Aethylnaphtylamin, β-Dimethylnaphtylamin, α_1-β_1-Naphtylendiamin (1, 2)

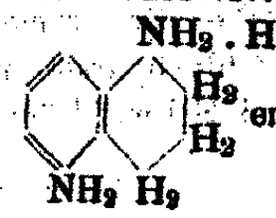
ein Gemenge aromatischer und alicyclischer Derivate lieferte, deren Mengenverhältniss von der Natur der verwendeten Base abhängig ist: während beim β-Dimethylnaphtylamin und beim α_1-β_1-Naphtylendiamin (1, 2) vorwiegend der nichtsubstituirte Kern hydrirt wird, ist es bei den übrigen umgekehrt.

Zum Beweise des eingangs aufgestellten Satzes über die Abhängigkeit der Eigenschaften hydrirter Basen von ihrer Constitution war die Untersuchung eines alicyclischen α- und eines aromatischen β-Tetrahydronaphtylamins nothwendig; während die Darstellung des letzteren auf directem Wege möglich war, bedurfte es — um das erstere zu gewinnen — eines langen und mühseligen Umwegs. Als Ausgangspunkt diente 1, 5-Naphtylendiamin[2]). Dasselbe wurde mittelst Natrium und Amylalkohol in ein Tetrahydroproduct übergeführt, von welchem

---

[1]) Es kann natürlich nicht behauptet werden, dass bei diesen nicht auch alicyclische Derivate entstehen, wenn aber, dann jedenfalls in so minimaler Quantität, dass wir sie bei den von uns verwendeten Mengen nicht fassen konnten. — Bei einkernigen Benzolbasen — z. B. Anilin — entstehen dem Geruch nach jedenfalls auch hydrirte Basen, aber in so geringer Menge, dass man zur Isolirung Versuche in grösserem Maassstabe anstellen müsste.

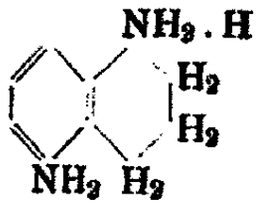
[2]) Zu Grunde gelegt ist das Schema 

der Beweis geliefert wurde, dass es alle vier Wasserstoffatome im nämlichen Kern enthält, also der Formel  entsprechend

zusammengesetzt ist. Durch successiven Ersatz der einen Amidgruppe durch den Diazo-, den Hydrazinrest und endlich durch Wasserstoff, ging diese Base schliesslich in das — dem früheren von Bamberger und Althausse dargestellten isomere — ac. Tetrahydro-α-naphtylamin

über, welches den anfangs postulirten Bedingungen genügte und in Wirklichkeit alicyclischen Charakter besass.

Das nur als Hülfssubstanz dienende Tetrahydro-1, 5-naphtylendiamin



verdient nun auch an sich einiges Interesse. Es ist gewissermaassen der Prüfstein der hier entwickelten Theorieen. Die Formel desselben zeigt zwei verschieden functionirende Benzolkerne: einen — es ist der rechts geschriebene — von alicyclischem und einen anderen von aromatischem Charakter. Diese Zwitternatur kommt in der That in dem Verhalten der Base aufs deutlichste zum Ausdruck. Von äusserst kräftiger Basicität, lacmusbläuend, Ammoniak deplacirend, mit Begierde Kohlensäure fixirend, explosionsartig sich mit Schwefelkohlenstoff verbindend, ist dieselbe gleichwohl im Stande, eine normale Diazoverbindung zu erzeugen und mit Diazokörpern zu schön gefärbten Azoverbindungen zusammenzutreten. Von den merkwürdigen Reactionen dieses Mischlings wird in späteren Abhandlungen ausführlicher die Rede sein. Hier sei nur erwähnt, dass je nach den Reactionsbedingungen, welchen man denselben aussetzt, entweder die eine oder die andere seiner zwei Naturen zur Aeusserung gelangt. Bei specifisch aliphatischen Reactionen tritt die rechte Molekülhälfte in Action und die linke bleibt unbeschäftigt; bei specifisch aromatischen ist es umgekehrt und bei allgemeineren endlich, den Benzol- und den Grubengasbasen gemeinsamen Reactionen betheiligt sich das gesammte Molekül. Aus diesen wenigen Andeutungen ergiebt sich ein Ausblick auf Derivate von höchst merkwürdigen Eigenschaften [1]), für welche sich schwerlich Analogien auffinden lassen dürften.

---

[1]) Siehe die neunte und zehnte Abhandlung.

Anhangsweise seien die Farbreactionen tabellarisch zusammengestellt, welche die aromatischen und alicyclischen Hydrobasen in Form ihrer Chlorhydrate mit Eisenchlorid sowohl wie mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure geben:

A. Aromatisch hydrirte Amine.

Name	Mit $FeCl_3$	Mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2O_4S
ar. Tetrahydro-α-Naphtylamin.	kalt: keine Färbung, warm: Ausscheidung violetter Flocken (Naphtamein).	kalt: keine Färbung, warm: Naphtamein-Bildung.
ar. Monäthyltetrahydro-α-Naphtylamin.	kalt: keine Färbung, warm: bordeauxroth, dann grünlichgelb.	kalt: schmutzig gelber Niederschlag, warm: himbeerroth, dann grünlich braun. Bei Zusatz von mehr $Cr_2O_7H_2$ blauschwarze Flocken (Naphtamein?)
ar. Dimethyltetrahydro-α-Naphtylamin.	kalt: keine Färbung, warm: erst himbeerroth, dann wieder entfärbt.	kalt: schmutzig gelber Niederschlag, warm: braun, unter Abscheidung braunschwarzer Flocken.
ar. Tetrahydro-ortho-Naphtylendiamin (1,2)	kalt: prachtvoll himbeerroth, warm: tief dunkel bordeaux, fast undurchsichtig.	kalt: tief dunkel bordeaux, warm: schmutzig rothbraun unter Ausscheidung von Flocken.
ar. Tetrahydro-para-Naphtylendiamin (1,4)	kalt[1]): im ersten Moment smaragdgrün, dann gelb, warm: gelbbraun.	kalt: tief chromgrüne Färbung, bei Zusatz von mehr Reagens grüner Niederschlag, warm: der Niederschlag löst sich in brauner Farbe auf.
Theils aromatisch, theils alicyclisch:		
Tetrahydro-1,5-Naphtylendiamin.	kalt: keine Färbung, warm: braunroth.	kalt: keine Färbung, warm: beim Kochen braunroth.

[1]) Bei Gegenwart freier Salzsäure bleibt die Reaction aus.

B. Alicyclisch hydrirte Amine.

Name	Mit $FeCl_3$	Mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4
ac. Tetrahydro-β-Naphtylamin.	kalt: keine Färbung, warm: braunroth.	kalt: warm: } keine Färbung.
ac. Monäthyltetrahydro-β-Naphtylamin.	kalt: keine Färbung, warm: braunroth.	kalt: warm: } keine Färbung.
ac. Dimethyltetrahydro-β-Naphtylamin.	kalt: keine Färbung, warm: braunroth.	kalt: warm: } keine Färbung.
ac. Tetrahydro-α-Naphtylamin.	kalt: keine Färbung, warm: braunroth.	kalt: warm: } keine Färbung.
ac. Tetrahydro-$\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol (1,5)	kalt: keine Färbung, warm: braunroth.	kalt: warm: } keine Färbung.
Bornylamin [1]) (Leuckart).	kalt: keine Färbung, warm: braunroth.	kalt: warm: } keine Färbung.
ac. Tetrahydro-ortho-Naphtylendiamin (1,2)	kalt: keine Färbung, warm: braunroth.	kalt: warm: } keine Färbung.

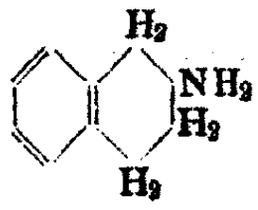
[1]) Diese Berichte XX, 104. Ueber die Zugehörigkeit des Bornylamins zur alicyclischen Gruppe vergl. Bamberger »Zur Formulirung der Campherbasen« diese Berichte XXI, 1125. Vielleicht wird sich herausstellen, dass auch einkernige Hydrobasen unter dem hier für alicyclische Körper entwickelten Gesetz stehen, wenn sie die charakteristische Gruppe $C<^{H}_{NH_2}$ enthalten; alsdann wird man die zunächst nur für Naphtalinbasen eingeführte Bezeichnung »alicyclisch« auch auf jene ausdehnen dürfen.

156. Eug. Bamberger und W. Filehne: Beziehungen zwischen physiologischen Eigenschaften und Constitution hydrirter Basen.

(VIII. Mittheilung über Hydronaphtylamine.)

(Mitgetheilt in der Sitzung von E. Bamberger.)

Unter den Wirkungen des ac.[1]) β-Tetrahydronaphtylamins,



, ist die auffallendste die starke Mydriasis, welche bereits bei Dosen auftritt, nach denen noch gar keine sonstigen Symptome zu beobachten sind. Ueber den Mechanismus dieser Pupillenerweiterung hat der Eine von uns (F.) bereits früher briefliche Mittheilungen gemacht, welche in diesen Berichten[2]) veröffentlicht worden sind. Die im Breslauer pharmakologischen Institut unter Leitung des Genannten von Dr. Stern weiter fortgeführte Untersuchung[3]) hat zunächst noch einige andre, in physiologischer Hinsicht interessante Wirkungen des β-ac.-Tetrahydronaphtylamins ergeben: es tritt (beim Kaninchen) eine starke Verengerung der Ohrgefässe ein, gleichzeitig erweitert sich die Lidspalte und der Augapfel tritt etwas hervor — im Ganzen also mit Hinzunahme der Mydriasis jener aus der Physiologie bekannte Symptomen-Complex, welcher bei Reizung des Hals-Sympathicus erhalten wird. Alle diese Wirkungen werden bedeutend schwächer, wenn die Verbindung zwischen Central-Apparaten und Peripherie unterbrochen ist (also nach Durchschneidung des Hals-Sympathicus); neben der centralen Wirkung ist aber auch eine periphere sicher vorhanden. Am Frosch liess sich ferner eine deutliche Herabsetzung der Sensibilität constatiren; auch am Kaninchen-Auge lässt sich dieselbe durch wiederholtes Einträufeln 5procentiger (das Auge stark reizender) Lösungen erzielen.

Unstreitig die interessanteste Wirkung des ac. β-Tetrahydronaphtylamins ist jedoch die beträchtliche Temperatursteigerung, welche dasselbe bei Thieren hervorruft; dieselbe beträgt bis zu 4.5°. Sie beruht, wie calorimetrische Messungen ergeben haben, auf verminderter Wärmeabgabe (Krampf gewisser Hautgefässe) bei gleichzeitig gesteigerter Wärmeproduction (gesteigerte Thätigkeit der Musculatur).

---

[1]) Bezüglich der Nomenclatur s. die vorhergehende (siebente) Abhandlung.

[2]) Bamberger, diese Berichte XXI, 1124.

[3]) »Ueber die Wirkung der Hydronaphtylamine auf den thierischen Organismus«, Inaug.-Dissert., Breslau 1888, und Virchow's Archiv, Bd. 115, pag. 14 ff.

Die physiologische Untersuchung ist fast über die ganze Gruppe hydrirter Naphtalinbasen ausgedehnt worden und hat gesetzmässige Beziehungen zwischen den pharmakologischen Eigenschaften und der Constitution ergeben, welche es im gegebenen Falle erlauben werden, durch das physiologische Experiment eine Constitutionsfrage mit Sicherheit zu lösen.

Die eigenartigen Wirkungen, welche oben geschildert sind, theilt das Tetrahydro-β-naphtylamin mit sämmtlichen alicyclischen Hydrobasen der β-Reihe; jene sind also bedingt:

1) durch die Gegenwart additionellen Wasserstoffs im substituirten Kern,
2) durch die β-Stellung des basischen Atomcomplexes.

Mithin ist der Kreis der mydriatisch u. s. w. wirkenden Substanzen enger als derjenige, zu welchem die Hydrobasen aliphatischen Charakters gehören: dieser umfasst sämmtliche alicyclischen Basen, jener nur diejenigen der β-Reihe.

Dieses Gesetz ergiebt sich aus der folgenden tabellarischen Zusammenstellung:

Mydriatisch u. s. w. wirksam:	Nicht mydriatisch u. s. w. wirksam:
ac. Tetrahydro-β-naphtylamin	ac. Tetrahydro-α-naphtylamin
ac. Tetrahydroäthyl-β-naphtylamin	ar. Tetrahydroäthyl-β-naphtylamin
ac. Tetrahydrodimethyl-β-naphtylamin	ar. Tetrahydrodimethyl-β-naphtylamin
	ac. Tetrahydro-$\alpha'=\alpha'$-(1, 5)amidonaphtol
	ac. Tetrahydro-$\alpha'=\alpha'$-(1,5)naphtylendiamin
	ar. α'-β'-(1,2)-Tetrahydronaphtylendiamin
	ar. α'-α'-(1,4)-Tetrahydronaphtylendiamin

Trägerin der eigenthümlichen physiologischen Wirkungen ist also die in β-Stellung befindliche Atomgruppe $C<^{H}_{NH_2}$; das physiologische Experiment tritt daher dem chemischen als willkommene Ergänzung zur Seite, wenn der fragliche Körper, dessen Wasserstoffstellung zu ermitteln ist, der β-Reihe angehört. In diesem Falle kann man durch einen Thierversuch mit weniger Substanz und in kürzerer Zeit seine aromatische resp. alicyclische Natur feststellen, als wenn man die Oxydations-Methoden des Abbaus benutzt.

München — Breslau, im März 1889.

157. O. Liebermann und L. Spiegel: Ueber die Perhydrüre der höheren aromatischen Kohlenwasserstoffe.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Die von Lucas am Anthracen, von uns[1]) am Chrysen beobachtete leichte Reducirbarkeit dieser Kohlenwasserstoffe zu Perhydrüren, d. h. solchen Hydrogenirungsstufen, in denen alle doppelten Bindungen des Ausgangskohlenwasserstoffs durch einfache ersetzt sind, hat uns bestimmt, dieselbe Reaction noch auf einige weitere aromatische Kohlenwasserstoffe auszudehnen. Auf Veranlassung des Einen von uns hat Herr Lucas noch das Phenanthren, wir selbst haben das Reten, Picen, Fluoren und Acenaphten in dieser Richtung untersucht. In allen Fällen bis auf das Reten zeigte es sich, dass man unter denselben Bedingungen (12—16-stündiges Erhitzen von 1 Theil Kohlenwasserstoff, $1^1/_4$ Theil rothen Phosphors und 5—6 Theilen Jodwasserstoff von 1.7 sp. Gew. auf 250—260°) und zwar auffallenderweise fast nur das entsprechende Perhydrür erhält; bisweilen wird es auch von geringeren Mengen der nächstniederen, um nur zwei Wasserstoffatome ärmerer Reductionsstufe begleitet, welche Stufe beim Reten die Oberhand gewinnt. Die Umwandlung geht ziemlich glatt vor sich. Alle erhaltenen Perhydrüre zeigten unter sich und mit den früher geschilderten Perhydrüren des Anthracens und Chrysens die grösste Aehnlichkeit der Eigenschaften, namentlich haben alle den Paraffincharakter gemein, der nur bei Anwesenheit von Fettseitenketten, wie im Reten, durch diese etwas modificirt wird.

Phenanthrenperhydrür $C_{14}H_{24}$. (Von Herrn L. Lucas dargestellt und untersucht). Dieser Versuch war zufällig bei etwas niederer Temperatur, nämlich 6 Stunden bei 200° und 6 Stunden bei 250° verlaufen. Daher waren ausser dem am niedrigsten, bei 270—275°, siedenden Perhydrür noch etwas höher, bis 290°, siedende wasserstoffärmere Hydrüre vorhanden. Letztere wurden wegen ihrer geringeren Menge und der Schwierigkeit, sie von einander zu trennen, vorläufig nicht untersucht. Das Perhydrür erstarrte in der Kältemischung und schmolz bei —3°. Bei 20° zeigt es das spec. Gew. 0.933 auf Wasser von derselben Temperatur bezogen.

	Gefunden		Ber. für $C_{14}H_{24}$
C	87.64	87.83	87.50 pCt.
H	12.86	12.61	12.50 »

Von rauchender Schwefelsäure, Salpetersäure und Brom wurde es in der Kälte nicht angegriffen, von Eisessig und Chromsäure beim Kochen schwierig aber anscheinend zerstörend; Phenanthrenchinon wurde

[1]) Diese Berichte XXII, 135.

dabei nicht erhalten. Ueber Zinkstaub destillirt, verkohlte es zum Theil und gab neben wenig Phenanthren relativ mehr Anthracen, welche beide getrennt und durch die Chinone nachgewiesen wurden. Da diese Thatsache sehr auffällig erschien und zuerst den Argwohn nahe legte, dass das Phenanthren trotz sorgfältiger Reinigung und obwohl sich Anthracen in demselben kaum mehr nachweisen liess, noch anthracenhaltig gewesen sein möchte, wurde nun aus Phenanthrenchinon, welches durch Ueberführung in die Natriumbisulfitverbindung vollständig gereinigt war, mittelst Jodwasserstoff und Phosphor bei 250° Phenanthrenperhydrür dargestellt, das danach von Anthracenverbindungen frei sein musste. Da auch das so dargestellte Perhydrür bei der Destillation über Zinkstaub neben Phenanthren noch Anthracen ergab, so muss wohl angenommen werden, dass bei der Destillation über Zinkstaub, wobei, wie gesagt, schon ein grosser Theil des Materials Zerstörung erleidet, vielleicht Spaltungsproducte der Phenanthrenhydrüre, z. B. Dibenzyl, entstehen, die sich zu Anthracen wieder zusammenlagern.

Retendodekahydrür, $C_{18}H_{30}$. Dasselbe bildet ein bläulich fluorescirendes, farbloses Oel, welches bei 336° (uncorr.) siedet. In kaltem Eisessig ist es wenig löslich.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{30}$
C	87.84	87.80 pCt.
H	12.68	12.91 »

Ueber Zinkstaub destillirt gab es in allerdings mangelhafter Ausbeute Reten.

Gegen Brom reagirt die Verbindung schon in Schwefelkohlenstofflösung heftig unter Bromwasserstoffentwickelung; rauchende Salpetersäure greift sie in der Kälte langsam, Chromsäure und Eisessig beim Sieden stark, aber ohne Bildung von Retenchinon, an. Die Abweichung von den Eigenschaften der Perhydrüre dürfte wohl weniger an den beiden fehlenden Wasserstoffatomen, als an dem Vorhandensein der Isopropyl- und Methylgruppe im Retenmolekül liegen.

Ob auch die niedrigere Hydrirungsstufe auf diese Gruppen zurückgeführt oder nicht vielmehr durch verlängerte Reaction auch hier das Perhydrür dargestellt werden kann, soll durch neue Versuche festgestellt werden.

Picenhydrüre. Das zur Verwendung gelangte reine Picen stammte noch aus der Arbeit von O. Burg [1]) her. Es wurden zwei Hydrüre erhalten, von denen das krystallisirende Perhydrür der Menge nach den um zwei Wasserstoffatome ärmeren flüssigen Kohlenwasserstoff beträchtlich überwog.

---

[1]) Diese Berichte XIII, 1834.

Picenperhydrür, $C_{22}H_{36}$. Dasselbe bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, weisse Nadeln, die bei 175° schmelzen und oberhalb 360° sieden.

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{36}$
C	87.93	88.00 pCt.
H	12.61	12.00 »

Im Verhalten schliesst es sich ganz dem früher geschilderten der Perhydrüre an. Ueber Zinkstaub destillirt giebt es Picen, Schmelzpunkt 330°.

Piceneikosihydrür, $C_{22}H_{34}$, flüssig, siedet über 360°.

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{34}$
C	88.52	88.59 pCt.
H	11.85	11.41 »

Acenaphtenperhydrür, $C_{12}H_{20}$, stellt eine farblose Flüssigkeit dar, die bei 235—236° (uncorr.) siedet und einen auffallenden süsslichen Modergeruch besitzt. Wie zu erwarten, erwies sich die Verbindung bei der Untersuchung im Polarisationsapparat als optisch inactiv.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{20}$
C	87.81	87.80 pCt.
H	12.26	12.20 »

Fluorenperhydrür, $C_{13}H_{22}$, farblose, bei 230° (uncorr.) siedende, der vorigen sehr ähnliche Flüssigkeit.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{22}$
C	87.62	87.64 pCt.
H	11.74	12.36 »

Nicht unwahrscheinlich erscheint es, dass manche der vorbeschriebenen Per- und Polyhydrüre nicht allein in gewissen Theilen des Steinkohlen-, sondern auch des Braunkohlentheers vorkommen. Mit Bezug hierauf sei hier nur daran erinnert, dass ein um 300° siedendes öliges Destillat des Braunkohlentheers, welches s. Z. dem Einen von uns [1]) beim Ueberleiten über glühende Kohle recht gute Ausbeute an Benzol, Naphtalin, Anthracen und ähnlichen Steinkohlentheerkohlenwasserstoffen ergab, bei der Elementaranalyse die Zusammensetzung 88.9 pCt. Kohlenstoff und 11.2 pCt. Wasserstoff (l. c.) gezeigt hatte. Siedepunkt, Zusammensetzung und chemisches Verhalten dieser Braunkohlentheerfraction stehen daher denen der vorbeschriebenen Perhydrüre, deren Kohlenstoffgehalt nur innerhalb der Grenzen von 87.5—88.5 pCt. schwankt, schon recht nahe.

---

[1]) Diese Berichte XI, 723.

158. C. Liebermann und O. Bergami: Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf γ- und δ-Isatropasäure.

(Eingegangen am 28. März.)

Die aus der sogenannten γ- und δ-Isatropasäure [1]) entstehenden Sulfosäuren $C_8H_6 < \begin{matrix} CO_2H \\ SO_3H \end{matrix}$ haben wir bereits (diese Berichte XXII, 129) beschrieben, und schon die Merkmale angeführt, welche diese Säuren von den gleich zusammengesetzten monomolecularen Sulfozimmtsäuren unterscheiden. Diese Unterschiede traten noch deutlicher hervor, nachdem wir zum Vergleich die *p*- und *m*-Sulfozimmtsäure aus Zimmtsäure dargestellt hatten. Das Hauptproduct der γ-Säure, die γ-Isatropasulfosäure a, (α-Sulfotruxillsäure a), sowie die Sulfosäure der δ-Isatropasäure, (β-Truxillsäure) reduciren Kaliumpermanganatlösung nicht, im Gegensatz zu den beiden Sulfozimmtsäuren und unterscheiden sich von ihnen auch scharf durch die Löslichkeit der Baryumsalze, wie die folgende Tabelle zeigt:

	Löslichkeit des neutralen Baryumsalzes	Löslichkeit des sauren Baryumsalzes	Verhalten gegen Kaliumpermanganat
p-Sulfozimmtsäure	selbst beim Kochen sehr schwer löslich	lange Nadeln, kalt schwer, heiss leicht löslich	reduc. schon in der Kälte sehr leicht
m-Sulfozimmtsäure	sehr leicht löslich	schwer löslich	reduc. schon in der Kälte sehr leicht
α-Truxillsäure (a)	in kaltem Wasser sehr leicht löslich, aus conc. Lösung beim Kochen fast völlig ausfallend	schwer löslich	reduc. selbst nicht beim Kochen
α-Truxillsäure (b)	in kaltem u. heissem Wasser sehr leicht löslich	ziemlich leicht lösl.	reducirt in der Kälte langsam, beim Kochen schnell
β-Truxillsäure	in kaltem u. heissem Wasser sehr leicht löslich	ziemlich leicht lösl.	reducirt kalt nicht, heiss langsam

[1]) Dass diese Säuren nicht mit der Atropa- sondern mit der Zimmtsäure in näherer Relation, anscheinend der Polymerie, stehen, ist schon früher (diese Berichte XXII, 124) angeführt worden. Ich halte es daher, um Missverständ-

Die in geringerer Menge entstehende γ-Isatropasulfosäure (b) (α-Sulfotruxillsäure (b)), welche ihrer Oxydationsfähigkeit durch Kaliumpermanganat zu Folge den Sulfozimmtsäuren näher steht, haben wir bisher noch nicht genauer untersucht.

Die α-Sulfotruxillsäure (a) sowie die β-Sulfotruxillsäure gehören der p-Stellung an. Beim Schmelzen mit Kali erhält man aus beiden sehr glatt p-Oxybenzoësäure, welche letztere die bekannten Eigenschaften (Schmelzpunkt, Eisenchloridfällung, Wassergehalt, Verwitterung) zeigte und bei der Analyse ergab:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_7H_6O_3 + H_2O$
H_2O	11.47	12.20	11.47 pCt.
in der entwässerter Substanz:			
C	60.88	60.66	60.85 pCt.
H	4.52	4.58	4.62 »

I aus α, II aus β-Sulfotruxillsäure. Während von der β-Sulfotruxillsäure ein anderes Product der Kalischmelze als p-Oxybenzoësäure nicht fassbar war, gelang es von der α-Sulfotruxillsäure a durch gemässigteres Schmelzen das der Sulfosäure entsprechende Oxyproduct darzustellen.

Oxytruxillsäure $\left(C_6H_4<\begin{matrix}OH\\CH=CH.CO_2H\end{matrix}\begin{matrix}(1)\\(4)\end{matrix}\right)^n$

Für die Darstellung dieser Verbindung wird die Schmelze zweckmässig so geleitet, dass man das feingepulverte α-sulfotruxillsaure Natron auf einmal in das 4—5fache Gewicht schmelzenden Kali's einträgt und nur so hoch erhitzt, dass die Masse höchstens hellgelb wird, und nicht länger, als bis das anfängliche Schäumen aufhört und die Masse ruhig fliesst.

Aus der angesäuerten Lösung der Kalischmelze wird die Oxytruxillsäure mit Aether ausgeschüttelt. Sie wird beim Umkrystallisiren

---

nissen vorzubeugen an der Zeit, die Namen dieser Säuren und der mit ihnen zusammenhängenden Verbindungen abzuändern. Dabei scheint es mir zweckmässig statt doch nur z. Th. rationeller Namen wie Polyzimmtsäure u. A. möglichst empirische zu wählen. Ich werde desshalb die Namen von Truxillo, der nach ihrem Herkunftsort so benannten Cocavarietät, welche hauptsächlich die amorphen Basen liefert, ableiten und daher künftig die:

γ-Isatropasäure als α-Truxillsäure,
δ- » » als β-Truxillsäure,
ε- » » als γ-Truxillsäure,
γ-Isatropylcocaïn als α-Truxillcocaïn (α-Truxillin),
δ- » » als β- » » (β- ») u. s. w.

bezeichnen.

Liebermann.

aus wenig siedendem Wasser in schönen farblosen, glasglänzenden Prismen erhalten, welche wasserfrei sind und bei 273° schmelzen.

	Gefunden		Ber. für $C_9H_8O_3$
C	65.89	65.87	65.85 pCt.
H	5.47	5.25	4.87 »

Oxytruxillsäure ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leicht löslich; auch in Alkohol und Aether löst sie sich leicht. Ihr Baryumsalz ist in Wasser löslich, das Silber- und Bleisalz fallen aus der wässrigen Lösung des Ammonsalzes als weisse pulverige Niederschläge aus. Eisenchlorid färbt die Lösung der Säure nicht violett, nach einiger Zeit entsteht ein gelber Niederschlag.

Das Silbersalz ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_7O_3Ag$
Ag	39.36	39.85 pCt.

Die Eigenschaften der Oxytruxillsäure zeigen, dass sie mit der *p*-Oxyzimmtsäure zwar gleich zusammengesetzt, aber nicht identisch ist. Wahrscheinlich ist sie derselben polymer.

Bei der Sulfonirung der *α*-Truxillsäure hatten wir stets das Auftreten kleiner Mengen eines wasser- und alkaliunlöslichen, schwefelfreien Products bemerkt. Vorversuche zeigten alsbald, dass durch zweckmässige Einwirkung der Schwefelsäure diese Substanz an Stelle der Sulfosäuren zum Hauptproduct der Reaction gemacht werden kann.

Truxon $(C_9H_6O)^n$. Zu seiner Darstellung trägt man zweckmässig 1 Theil *α*-Truxillsäure in ihr 20faches Gewicht rauchender Schwefelsäure (spec. Gew. 1.94) bei gewöhnlicher Temperatur und ohne Abkühlung ein, wobei unter mässiger Erwärmung die Substanz alsbald in Lösung geht. Beim Eingiessen dieser Lösung in Wasser fällt das Truxon aus und wird so leicht von den Sulfosäuren getrennt; von etwa unveränderter Truxillsäure befreit man es durch Auskochen mit verdünntem Ammoniak. Das Truxon ist in Wasser, Säuren und Basen unlöslich. In den üblichen Lösungsmitteln löst es sich nur sehr schwer; am besten krystallisirt man es noch aus Eisessig, Xylol oder Cumol um. Es schmilzt bei 289° und sublimirt unzersetzt in Blättchen.

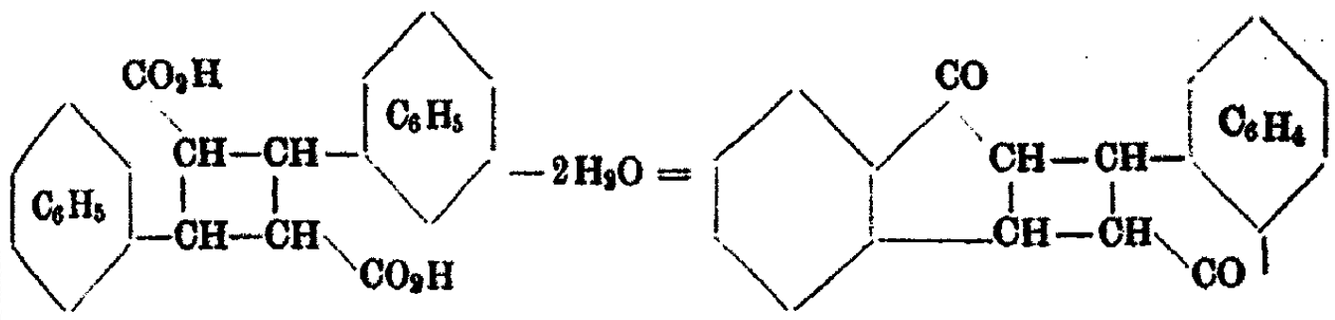
	Gefunden		Ber. für $(C_6H_9O)^n$
C	83.48	82.81	83.03 pCt.
H	5.02	5.02	4.61 »

Das Truxon ist eine sehr beständige Substanz. In Salpetersäure von 1.38 spec. Gew. löst es sich beim Kochen unverändert auf und krystallisirt daraus beim Erkalten in schönen, höchst charakteristischen, centimeterlangen, glänzenden Nadeln, die mit Wasser gewaschen undurchsichtig werden.

In Eisessig gelöst lässt sich das Truxon mit seinem 4-fachen Gewicht Chromsäure ½ Stunde kochen, ohne Veränderung zu erleiden.

Das Truxon entsteht aus der Truxillsäure durch Austritt von Wasser nach der Gleichung $(C_8H_7CO_2H)^n - nH_2O = (C_9H_6O)^n$.

Schmelzpunkt und Eigenschaften zeigen, dass das Molekül der Verbindung ein Mehrfaches von C_9 sein muss. Die Condensation des Moleküls könnte unter Bildung neuer Kerne beispielsweise in folgender Art:



aber auch noch in vielfach anderer Weise erfolgen. Derartige Constitutionen würden die Eigenschaften der Substanz und ihrer Abkömmlinge gut erklären.

Das Truxon enthält den Sauerstoff in der Ketonform, wie folgende Umwandlungen zeigen.

Truxonchlorid, $(C_9H_6Cl_2)^n$, entsteht durch die Einwirkung des Phosphorchlorids auf Truxon. Aus Benzol, in dem es ebenso wie in Eisessig und Alkohol ziemlich leicht löslich ist, krystallisirt es in farblosen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 178°.

	Gefunden	Ber. für $(C_9H_6Cl_2)^n$
C	59.11	58.47 pCt.
H	3.37	3.25 »
Cl	37.71	38.22 »

Truxonanilid, $(C_9H_6 . NC_6H_5)^n$.

Dasselbe entsteht beim Kochen von 1 Theil Truxon, 1 Theil Anilin und 8 Theilen Eisessig, wobei das Anilid aus der Lösung in gelblichen Nädelchen ausfällt. Es ist in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig sehr wenig, besser in Xylol und Cumol löslich, aus denen es beim Erkalten fast vollständig auskrystallisirt. Es schmilzt bei 270° unter Zersetzung.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{11}N$
N	6.99	6.83 pCt.

Truxonphenylhydrazid $(C_9H_6N_2HC_6H_5)^n$. In analoger Weise wie das Anilid dargestellt, bildet es gelbe Nädelchen von ähnlichen Löslichkeitsverhältnissen wie die vorigen. Auch der Schmelzpunkt liegt bei derselben Temperatur.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{12}N_2$
C	82.21	81.82 pCt.
H	5.88	5.46 »
N	12.88	12.73 »

Um womöglich den dem Truxon zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff kennen zu lernen, wurden gleiche Gewichte Truxon und rother Phosphor mit 6—7 Theilen Jodwasserstoffsäure (1.7 spec. Gewicht) 2 Stunden auf 180° erhitzt. Nach beendeter Reaction und Verdünnen des Rohrinhalts blieb die gesammte organische Substanz beim Phosphor zurück. Eine kleine Menge einer niedrigschmelzenden nicht weiter untersuchten Verbindung konnte diesem durch Auskochen mit Alkohol entzogen werden. Die Hauptmenge des Reductionsproducts wurde aber erst durch siedendes Cumol ausgezogen. Aus dem letzteren scheidet es sich beim Erkalten, in gelblich gefärbten Nädelchen oder Blättchen aus.

Truxen $(C_9H_6)^n$. Die Verbindung erwies sich als ein Kohlenwasserstoff der Rohformel C_9H_6, welchen wir als Truxen bezeichnen.

	Gefunden	Ber. für C_9H_6
C	94.98	94.74 pCt.
H	5.61	5.25 »

Dieser Kohlenwasserstoff besitzt sehr sonderbare Eigenschaften bezüglich seiner Löslichkeit, seiner Indifferenz und seines Schmelzpunktes.

Von den gewöhnlichen Lösungsmitteln lösen ihn nur Chloroform, Cumol und Anilin beim Sieden in etwas grösserer Menge auf. In concentrirter Schwefelsäure ist er bei gewöhnlicher Temperatur, in Salpetersäure von 1.38 spec. Gewicht selbst beim Kochen unlöslich und unveränderlich. Er schmilzt zwar auf dem Platinblech, aber noch nicht bei 360°. In den vorgenannten Eigenthümlichkeiten übertrifft er daher alle bisher bekannten Kohlenwasserstoffe und selbst das Keton, aus dem er durch Fortnahme des Sauerstoffs, welche anscheinend ohne Ersatz stattgefunden hat, entstanden ist. All dies macht es sehr wahrscheinlich, dass bei seiner Bildung eine neue Condensation eingetreten und dadurch der Exponent n gegen früher vergrössert ist.

Truxenchinon. Wir sind daher gespannt gewesen, das Chinon dieses Kohlenwasserstoffs näher kennen zu lernen.

Dasselbe bildet sich, wenn man das Truxen mit seinem 5fachen Gewicht Chromsäure und seinem 50fachen Gewicht Eisessig einige Zeit kocht. Es ist eine schön kanariengelb gefärbte Substanz von sehr geringer Löslichkeit, die aus Cumol und namentlich aus Anilin in schönen gelben Nadeln krystallisirt, die bei 360° noch nicht schmelzen. In kalter concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit braunrother Farbe und fällt durch Wasser unverändert wieder aus. Wir sind noch nicht sicher, es völlig frei von dem fast dieselben Löslichkeitsverhältnisse zeigenden Kohlenwasserstoff erhalten zu haben, und müssen deshalb im Augenblick auf Anführung einer Analyse verzichten.

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

159. Karl König: Ueber Oxynaphtoësulfosäuren.

(Eingegangen am 28. März.)

Die in Folgendem beschriebenen Sulfosäuren der α-Oxynaphtoësäure habe ich auf Wunsch des Hrn. Dr. P. Seidler, welcher diese Sulfosäuren technisch verwendet, dargestellt und untersucht. Als Ausgangsproduct benutzte ich α-Oxynaphtoësäure, welche mir von der Fabrik von Dr. F. v. Heyden Nachfolger in Radebeul in zuvorkommendster Weise zur Verfügung gestellt worden war.

α-Oxynaphtoëmonosulfosäure, $C_{10}H_5(OH)(CO_2H)(SO_3H)$.

1 Theil fein zerriebener α-Oxynaphtoësäure wird allmählich in ein äusserlich durch Eiswasser gekühltes Gemisch von 2 Theilen 20procentiger rauchender und 3 Theilen concentrirter Schwefelsäure eingetragen. Die erhaltene dunkle Lösung erwärmt man auf dem Wasserbade, bis sie gegen 60° schnell zu einer ziemlich festen grauweissen Masse erstarrt. Aus heissem Wasser unter Vermeidung des Aufkochens mehrmals umkrystallisirt, bildet die Sulfosäure kleine, schimmernde Nadeln und enthält 5 Moleküle Krystallwasser, von denen sie durch Trocknen ohne Zersetzung nicht befreit werden kann.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.	Berechnet für $C_{11}H_8O_6S + 5H_2O$
C	36.94	37.04	—	36.86 pCt.
H	5.27	5.35	—	5.04 »
S	—	—	9.13	8.95 »

In Wasser und Alkohol leicht löslich. Die alkalischen Lösungen zeigen blaue Fluorescenz.

Saures Natriumsalz, $C_{10}H_5(OH)(CO_2H)(SO_3Na)$.

Wird eine warme Lösung der Säure mit gesättigter Kochsalzlösung im starken Ueberschuss versetzt, so fällt ein saures Salz aus, das aus heissem Wasser in seideglänzenden, dünnen, biegsamen Nadeln krystallisirt. Leicht löslich in Wasser. Die Analyse des bei 120° getrockneten Salzes ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_7O_6SNa$
Na	7.84	7.94 pCt.

Das saure Baryumsalz $[C_{10}H_5(OH)(CO_2H)(SO_3-)]_2Ba$ bildet, durch Fällen der warmen Lösung der Säure mittelst Chlorbaryum erhalten, einen flockigen, mikrokrystallinischen Niederschlag, der wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich ist. Nach dem Trocknen bei 120° ergab das Salz folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{14}O_{12}S_2Ba$
Ba	20.71	20.43 pCt.

Die neutralen Salze entstehen beim Behandeln der Sulfosäure mit Carbonaten.

Neutrales Baryumsalz, $C_{10}H_5(OH)\begin{matrix}CO_2\\SO_3\end{matrix}>Ba$.

In kaltem, wie in heissem Wasser nicht sehr löslich, krystallisirt in feinen, büschelartig gruppirten Nadeln. Der Metallgehalt des bei 120° getrockneten Salzes betrug:

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_6O_6SBa$
Ba	33.77	34.01 pCt.

Ein basisches Natriumsalz $C_{10}H_5(ONa)(CO_2Na)(SO_3Na)$ wird erhalten durch Erwärmen der Säure mit Natronlauge im Ueberschuss. Von Letzterer befreit und gereinigt wird es, indem man wiederholt aus wenig kaltem Wasser umkrystallisirt und jedesmal auf Porcellan absaugt. Es bildet mehrere Centimeter lange, glasartige Nadeln, die an der Luft sehr schnell verwittern. Bei 120° getrocknet ergaben sie:

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_5O_6SNa_3$
Na	20.73	20.69 pCt.

α-Oxynaphtoëdisulfosäure, $C_{10}H_4(OH)(CO_2H)(SO_3H)_2$.

Zu ihrer Darstellung wird unter Anwendung von 1 Theil fein zerriebener α-Oxynaphtoësäure und 4 Theilen rauchender Schwefelsäure in gleicher Weise verfahren, wie oben für die Monosulfosäure. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade wird die Lösung erst dick, dann wieder dünnflüssig und zuletzt von Neuem dickflüssig, wahrscheinlich entsprechend dem nacheinander statthabenden Eintritt der Sulfurylgruppen. Aus wenig warmem Wasser wiederholt umkrystallisirt erhält man die Disulfosäure in prachtvoll weissen, sternförmig gruppirten Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die directe Krystallwasserbestimmung durch Trocknen bei erhöhter Temperatur gelang nicht, weil hierbei Zersetzung eintrat. Die Analyse der lufttrocknen Säure ergab einen Gehalt von 4 Molekülen Krystallwasser.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{11}H_8O_9S_2 + 4H_2O$
C	31.51	31.46	31.42 pCt.
H	4.07	4.05	3.82 »

Alkalische Lösungen fluoresciren stark blaugrün.

Das saure Kaliumsalz $C_{10}H_4(OH)(CO_2H)(SO_3K)_2$ fällt durch Versetzen der warmen Lösung der Säure mit gesättigter Chlorkaliumlösung in mikrokrystallinischen Flocken, die in heissem Wasser leicht löslich sind. Bei 120° getrocknet ergaben sie:

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_6O_9S_2K_2$
K	18.52	18.44 pCt.

Bezüglich der Constitution der sauren Salze der Mono- und der Disulfosäure ist hier angenommen, dass in ihnen die Wasserstoffatome der Sulfurylgruppen, nicht der Carboxylgruppe, durch Metall ersetzt sind, und zwar deshalb, weil die Zahl der Metallvalenzen in diesen Salzen immer der Zahl der Sulfurylgruppen entsprechend gefunden worden sind.

Das neutrale Barymsalz $\left[C_{10}H_4\begin{cases}OH\\CO_2\\(SO_3)_2\end{cases}\right]_2 Ba_3$.

wird durch Neutralisiren der in vielem warmen Wasser gelösten Disulfosäure mit Baryumcarbonat erhalten und krystallisirt in zu Warzen gruppirten Nadeln. Nicht sehr löslich in Wasser. Die Analyse des bei 120° getrockneten Salzes ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{10}O_{18}S_2Ba_3$
Ba	37.48	37.35 pCt.

Die isomere β-Oxynaphtoësäure ergab in ähnlicher Weise Sulfosäuren, mit deren Untersuchung ich beschäftigt bin.

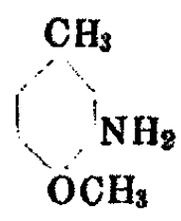
Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

---

160. Ludwig Limpach: Zur Kenntniss des Amido-*p*-kressolmethyläthers.

(Eingegangen am 28. März.)

In einer früheren Mittheilung[1]) habe ich die Stellung der Amidogruppe im Amido-*p*-kressolmethyläther durch Ueberführen des letzteren in eine bereits bekannte Oxytoluylsäure und die Constitution des Amido-*p*-kressolmethyläthers als:



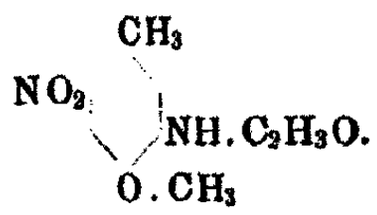
bewiesen. Die vorliegende Arbeit bezweckte die Stelle des Eintritts einer Nitrogruppe in diese Verbindung aufzuklären.

Je nachdem dabei die Nitrogruppe zur Amidogruppe entweder in die Meta- oder in die Para- (resp. Ortho-) Stellung tritt, musste man nach Abspaltung der Amid- und darauf folgende Reduction der Nitro-

---

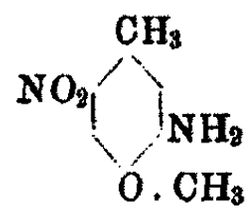
[1]) Diese Berichte XXII, 348.

gruppe entweder zum ursprünglichen *m*-Amido-*p*-kressolmethyläther zurückgelangen, oder das einzige noch mögliche Isomere des letzteren den *o*-Amido-*p*-kressolmethyläther, erhalten. Als Ausgangssubstanz benutzte ich den *m*-Acetamido-*p*-kressolmethyläther (loc. cit.).

Nitroacetamido-*p*-kressolmethyläther, 

Lässt man zu dem in Eisessig gelösten Acetamido-*p*-Kressolmethyläther unter guter Kühlung Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.48 zufliessen und versetzt nach beendeter Reaction mit Wasser, so fällt das Nitroproduct aus, das mehrere Male aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt in kleinen, verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 156° C. erhalten wird.

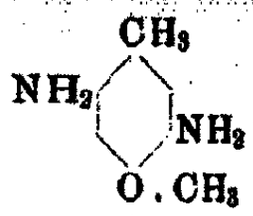
	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{12}N_2O_4$
N	12.80	12.50 pCt.

Nitroamido-*p*-kressolmethyläther 

wurde aus der Acetylverbindung durch halbstündiges Kochen mit Natronlauge erhalten. Es krystallisirt in gelben Nadeln, welche bei 132° C. schmelzen.

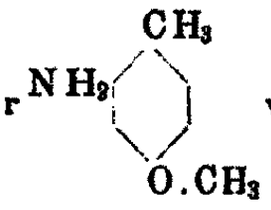
	Gefunden	Ber. für $C_8H_{10}N_2O_3$
N	15.52	15.38 pCt.

Behufs vorläufiger Orientirung über die Stellung der Nitro- zur Amidogruppe, verfuhr ich so, dass ich zunächst in bekannter Weise die Amidogruppe eliminirte und die entstandene Nitrogruppe reducirte. Nach dieser Operation erhielt ich einen Körper, der in seinen Eigenschaften durchaus von meinem Ausgangsmaterial abwich und hierdurch den Schluss zuliess, dass die Nitrogruppe jedenfalls nicht in die Meta-Stellung zur Amidogruppe getreten war. Die Nitrogruppe konnte sonach nur entweder in Para- oder Ortho-Stellung zur Amidogruppe getreten sein. Die Frage, welche dieser beiden Stellungen vorliege, war aber auf dem eingeschlagenen Wege nicht weiter zu entscheiden, da, wie erwähnt, beide möglichen Stellungen nach Abspaltung der Amidogruppe zu derselben Verbindung führen müssen. Dagegen liess sich für die Aufklärung der relativen Stellung von Nitro zu Amid voraussichtlich die Verschiedenheit der Reactionen benutzen, welche Diamine je nach der Stellung ihrer beiden Amidgruppen zu einander zeigen. Zu diesem Zwecke wurde der Nitroamido-*p*-kressolmethyläther mit Zinn und Salzsäure reducirt.

Der Diamido-*p*-kressolmethyläther  ist eine farblose bei 166° unter Zersetzung schmelzende Verbindung. Ihre wässrige Lösung färbt sich an der Luft bald grün. Das salzsaure Salz ergab bei der Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{12}N_2O.2HCl$
N	12.51	12.44 pCt.

Paradiamine unterscheiden sich dadurch von den Ortho- und Metadiaminen, dass sie mit Phenolen charakteristische blaue Farbstoffe, die sogenannten Indophenole, bilden. Der Diamido-*p*-kressolmethyläther wurde in Salzsäure gelöst und zu einer alkalischen Lösung von α-Naphtol gegeben. Sofort trat die Bildung eines blauen Farbstoffes ein. Letzterer löste sich in Aether mit blauer Farbe; beim Schütteln mit Schwefelsäure wurde der Aether entfärbt. Diese charakteristischen Merkmale lassen keinen Zweifel, dass der gebildete blaue Farbstoff wirklich ein Indophenol ist. Da nur Paradiamine Indophenole bilden, so mussten im Diamido-*p*-kressolmethyläther beide Amidogruppen zu einander in der Parastellung stehen, daher muss auch beim Nitriren des Amido-*p*-kressolmethyläthers die Nitrogruppe zur Amidogruppe in die Parastellung getreten sein.

Der Orthoamido-*p*-kressolmethyläther  wurde wie schon erwähnt aus dem Nitroamido-*p*-kressolmethyläther durch Abspalten der Amidogruppe und darauffolgende Reduction erhalten. Sein Schmelzpunkt liegt bei 111° C.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{11}NO$
N	10.35	10.21 pCt.

Die Untersuchung, welche ich äusserer Umstände wegen hier abbrechen musste, hoffe ich bald weiter aufnehmen zu können.

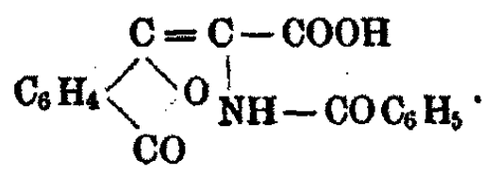
Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

161. E. Erlenmeyer jun.: Ueber substituirte Glycinanhydride.

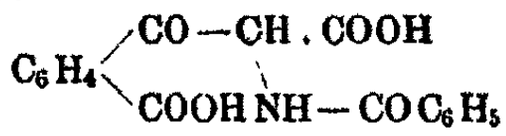
(Eingegangen am 25. März.)

Gabriel ist bei der Synthese des Isochinolins von dem Imid der Orthocarbophenylessigsäure ausgegangen. Ich dachte mir nun, dass sich eine α-Amidobenzoylessigorthocarbonsäure vielleicht auch mit Vortheil zu dieser Synthese verwenden lassen würde.

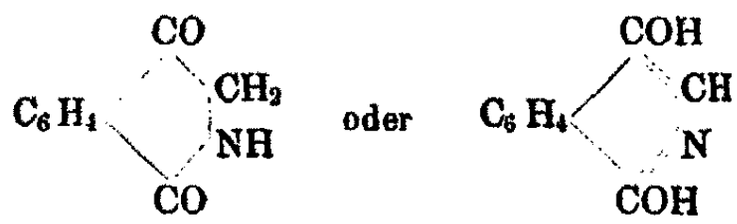
Ich habe deshalb entsprechend der Bildung von Phtalylessigsäure nach Michael und Gabriel Phtalsäureanhydrid und Hippursäure bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron auf einander einwirken lassen, um so zunächst zu einer α-Benzoylamidophtalylessigsäure resp. deren Anhydrid zu gelangen:



Diese Säure musste durch Alkalien in die α-Benzoylamidobenzoylessigorthocarbonsäure:



und weiterhin durch Lactimidbildung, Abspaltung von Kohlensäure und Benzoësäure in eine Isochinolinverbindung der Formel:



übergehen.

Ueber den Verlauf dieser Umwandlungen werde ich mir später erlauben zu berichten. Heute möchte ich nur eine Erfahrung mittheilen, die ich bei der Condensation zwischen Hippursäure und Phtalsäureanhydrid gemacht habe. Dieselbe ist von Wichtigkeit, da sie die eigenthümliche Reaction zwischen Hippursäure und Aldehyden in anderem Lichte erscheinen lässt.

Hippursäure und Phtalsäureanhydrid wirken bei Gegenwart von Acetanhydrid und Natriumacetat sehr leicht schon bei Wasserbadtemperatur auf einander ein und man erhält ebenso wie bei der Condensation mit Aldehyden einen Körper, der die Eigenschaften eines Anhydrids zeigt und sich auch Ammoniak und organischen Basen gegenüber analog dem Product aus Benzaldehyd und Hippursäure verhält, eine Reaction, über die ich bei anderer Gelegenheit berichten werde.

Die Analyse des Körpers ergab, dass er sich nicht nach der Gleichung:

$$2C_9H_9NO_3 + 2C_8H_4O_3 = C_{34}H_{20}N_2O_9 + 3H_2O,$$

sondern nach der Gleichung:

$$2C_9H_9NO_3 + 2C_8H_4O_3 = C_{34}H_{18}N_2O_8 + 4H_2O$$

gebildet hat.

Auch bei der Condensation von Hippursäure und Brenztraubensäure treten nach A. Hoffmann[1]) aus 2 Molekülen Hippursäure und 2 Molekülen Brenztraubensäure 4 Moleküle Wasser aus.

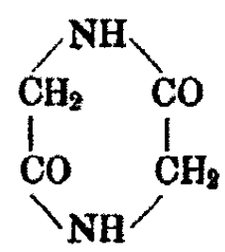
In der Voraussetzung, dass auch das Product aus Hippursäure und Benzaldehyd nach der analogen Gleichung gebildet sein könnte, habe ich dasselbe nach sorgfältiger Reinigung nochmals analysirt. Die Analysen bestätigten die Richtigkeit der Voraussetzung, so dass die von Plöchl aufgestellte Bildungsgleichung in die folgende zu verändern ist:

$$2C_9H_9NO_3 + 2C_7H_6O = C_{32}H_{22}N_2O_4 + 4H_2O.$$

Die beiden Formeln $C_{32}H_{24}N_2O_5$ und $C_{32}H_{22}N_2O_4$ differiren im Kohlenstoffgehalt um 2.69 pCt., im Wasserstoff- und Stickstoffgehalt um 0.3 resp. 0.2 pCt. Für die eine oder die andere Formel ist also nur die Kohlenstoffbestimmung entscheidend. Der Grund, warum die früheren Analysen von Plöchl und eine von mir zu wenig Kohlenstoff ergaben, ist der, dass das Product sehr leicht die Natronsalze der Essigsäure und der freien Benzoylamidozimmtsäure zurückhält.

Nach dieser Erfahrung stehen die Condensationsproducte der Hippursäure in Bezug auf ihre Constitution in naher Beziehung zu einer Reihe bekannter Verbindungen.

Aus dem Glycinanhydrid von Curtius und Goebel[2]), dem wahrscheinlich die Formel:



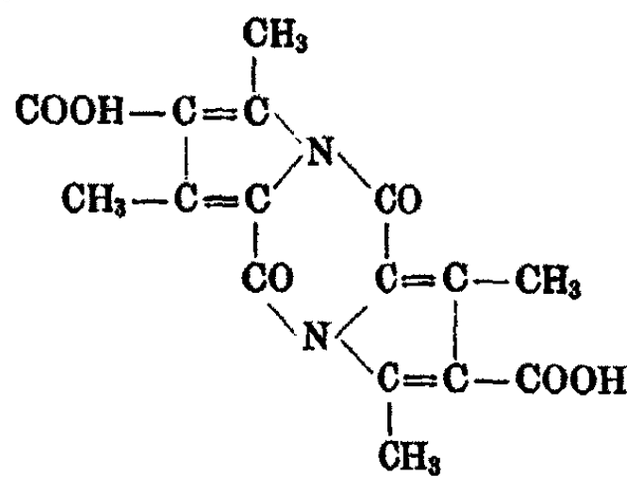
zukommt, entstehen durch Substitution der Wasserstoffe an den gegenüberliegenden Stickstoffatomen durch Methyl das Sarkosinanhydrid von Mylius[3]), durch Phenyl das Phenylglycinanhydrid von P. J. Meyer und anderen[4]). Werden dieselben Wasserstoffatome durch Benzoyl ersetzt, so bekommt man das Benzoylglycinanhydrid, mit dessen Dar-

[1]) Diese Berichte XIX, 2554.
[2]) Journ. für prakt. Chem. [2] 37, 150.
[3]) Diese Berichte XVII, 287.
[4]) Diese Berichte X, 1967; XXI, 1664; XXI, 1257.

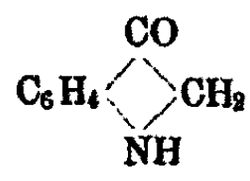
stellung ich beschäftigt bin, und von diesem leiten sich dann durch weitere Substitution der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatompaare durch die zweiwerthigen Reste der Aldehyde, der Brenztraubensäure, des Phtalsäureanhydrids die oben besprochenen Condensationsproducte der Hippursäure ab. Bei der Behandlung von Hippursäureester mit Phosphorpentachlorid hat Rügheimer[1]) das Hippuroflavin, das Anhydroderivat des Benzoylglycinanhydrids, erhalten, in welchem die beiden Wasserstoffatompaare, die an die gegenüberliegenden Kohlenstoffatome gebunden sind, durch Phosphorpentachlorid unter Bildung doppelter Kohlenstoffbindung herausgenommen worden sind.

Das Glycinanhydrid würde demnach in seiner Constitution dem Glycolid und die durch Substitution aus ersterem hervorgegangenen Verbindungen den Lactiden entsprechen; ich möchte deshalb diese Verbindungen als α-Lactimide bezeichnen.

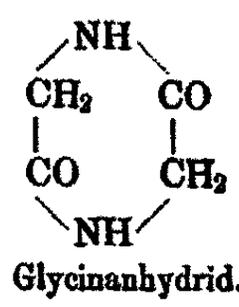
Ein solches Lactimid allerdings eigner Art liegt wohl auch in dem von Magnanini[2]) kürzlich aus α-β'-Dimethylpyrrol-α'-β-dicarbonsäure erhaltenen Anhydrid vor:



Zum Schluss möchte ich mir noch erlauben, auf eine gewisse Analogie dieser α-Lactimide mit Körpern der Indigogruppe aufmerksam zu machen.



Pseudoindoxyl.

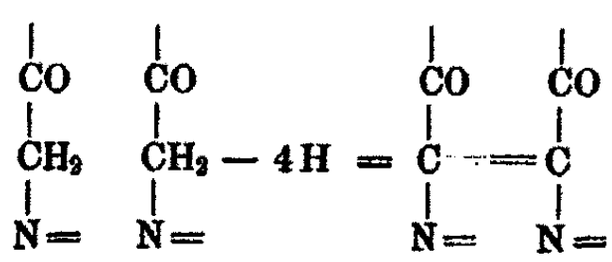


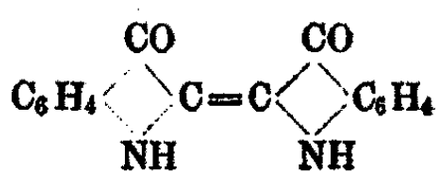
Glycinanhydrid.

Beide Körper enthalten dieselbe Atomgruppe $CO-CH_2-NH$; das Pseudoindoxyl an einen Benzolkern als Ring angeschlossen. Das Glycinanhydrid enthält die Gruppe zweimal zu einem sechsgliedrigen Ring vereinigt. Im Pseudoindoxyl können die Wasserstoffatome, die an

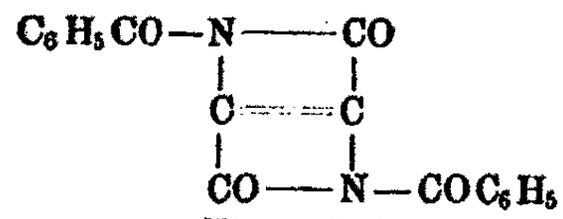
[1]) Diese Berichte XXI, 3321.
[2]) Diese Berichte XXI, 2874.

dem Kohlenstoffatom zwischen der Carbonylgruppe und Stickstoff stehen, leicht durch zweiwerthige Radicale, wie Benzyliden u. s. w., ausgetauscht werden. Es entstehen so gefärbte Verbindungen, die Indogenide, die den Condensationsproducten der Hippursäure mit Aldehyden u. s. w. entsprechen. Weiterhin besteht eine Analogie zwischen dem Indigo selbst und dem Hippuroflavin. In beiden Verbindungen ist zweimal die Gruppe $CO-CH_2-N$ zusammengetreten unter Verlust von 4 Atomen Wasserstoff:





Indigo.

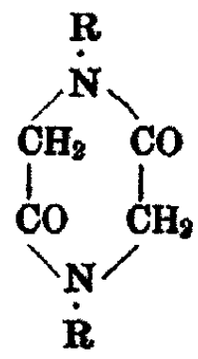


Hippuroflavin.

Im Hippuroflavin findet diese Bindung im Molekül selbst statt, weil dasselbe die nothwendige Gruppe zweimal enthält.

Ich glaube, dass sich durch diese Beziehungen zwischen Glycinanhydrid und Pseudoindoxyl die grosse Reactionsfähigkeit der Hippursäure mit Aldehyden u. s. w. einigermaassen verstehen lässt und dass vielleicht allgemein CH_2-Gruppen zwischen Carbonylgruppen und Stickstoff leicht mit Aldehyden reagiren.

Weiterhin möchte ich versuchen, wie Aldehyde auf die fertigen Verbindungen von dem Typus:



einwirken. Auch habe ich Versuche im Gange über die Condensation zwischen anderen Anhydriden, wie dem der Diphensäure u. s. w., und zwischen Chinonen einerseits und Hippursäure andererseits, und werde mir baldigst darüber zu berichten erlauben.

Darmstadt. Chemisches Laboratorium der techn. Hochschule.

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

(Eingegangen am 25. März.)

Weil das Dicyanphenylhydrazin die Formel

$$\begin{array}{c} C_6H_5 . N . NH_2 \\ NC . C : NH \end{array}$$

hat, d. h. eine NH_2-Gruppe enthält, muss es mit Benzaldehyd eine Benzylidenverbindung geben, nämlich

Benzylidendicyanphenylhydrazin,

$$\begin{array}{c} C_6H_5 . N . N : CH . C_6H_5 \\ NC . C : NH. \end{array}$$

Eine alkoholische Lösung des Dicyanphenylhydrazins wurde mit einem Ueberschusse von Benzaldehyd eine Weile gekocht und darauf der Alkohol im Wasserbade verdunstet. Der Rückstand bestand aus einer braunen, etwas schmierigen Masse. Derselbe wurde mehrmals mit Alkohol versetzt und zur Trockne verdampft, um überschüssigen Benzaldehyd und Benzoësäure zu verjagen. Die erhaltene Krystallmasse enthält zwei verschiedene Verbindungen, eine gelbe vom Schmelzpunkt 129—129.5° C., nämlich das erwartete Benzylidendicyanphenylhydrazin, und eine farblose vom Schmelzpunkt 156—156.5° C. Es ist jedoch mit grossen Schwierigkeiten verknüpft, diese von einander zu trennen, weil sie ungefähr dieselbe Löslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln besitzen. Endlich fand ich, dass aus der alkoholischen Lösung der Mischung beim Abdunsten bei gewöhnlicher Temperatur die gelbe Benzylidenverbindung sich in harten Bällen abscheidet, während der andere Körper dabei in mehr oder weniger farbigen Nadeln auskrystallisirt, und dass aus der Benzollösung Ligroïn hauptsächlich das Benzylidendicyanphenylhydrazin niederschlägt, während der farblose Körper sich zum grössten Theile in der Mutterlauge befindet. Durch wiederholtes Fällen der Benzollösung mit Ligroïn, Umkrystallisiren aus Alkohol und Auslesen der gelben Bälle ist es mir gelungen, das Benzylidenderivat völlig rein zu erhalten. Die Analysen ergaben:

	Berechnet		Gefunden
C_{15}	180	72.6	72.6 pCt.
H_{12}	12	4.8	4.9 «
N_4	56	22.6	22.6 «
	248	100.0	

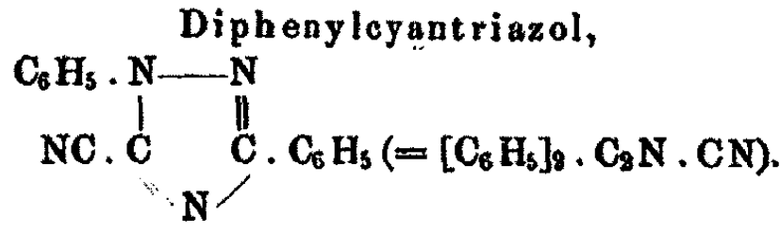
[1]) Diese Berichte XVIII, 1544 und 2907; XIX, 2598.

Der Körper ist in Alkohol leicht löslich und krystallisirt daraus in reinem Zustande in hellgelben, prismatischen Nädelchen; in Aether und Benzol leicht, in Ligroïn schwer löslich, in Wasser unlöslich. Aus der Benzollösung wird derselbe durch Ligroïn in der Form hübscher, gelber Bällchen gefällt, die aus mikroskopischen, äusserst feinen Nädelchen bestehen. Der Schmelzpunkt liegt bei 129—129.5° C. Aus der Benzollösung vermittelst Ligroïns gefällt, zeigt sich die Verbindung nach dem Trocknen stark elektrisch.

Beim Kochen der alkoholischen Lösung mit Salzsäure wird Benzaldehyd abgespalten. Zufolge dessen und der gelben Farbe wegen unterliegt es keinem Zweifel, dass die Verbindung wirklich Benzylidendicyanphenylhydrazin ist. Durch Einwirkung schwacher Oxydationsmittel geht sie in Triazolverbindungen über (siehe unten).

Der gleichzeitig mit der Benzylidenverbindung gebildete, farblose Körper enthält 2 Wasserstoffatome weniger als diese und ist

Diphenylcyantriazol,



Dieser Körper befindet sich grösstentheils in den Mutterlaugen von dem Fällen des Benzylidendicyanphenylhydrazins aus Benzollösung vermittelst Ligroïns. Wenn diese concentrirt werden und das Lösungsmittel dann bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, scheiden sich mehr oder weniger farbige Krystalle aus, die abfiltrirt werden. Der Körper wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Fällen aus Benzollösung durch Zusatz der doppelten Menge Ligroïn gereinigt.

Die Verbindung kann auch durch Einwirkung von Oxydationsmitteln, z. B. Eisenchlorid, Silbernitrat, auf das Benzylidendicyanphenylhydrazin erhalten werden. Eine alkoholische Lösung dieser Verbindung wird mit Eisenchlorid, in Alkohol gleichfalls aufgelöst, gekocht, darauf mit Wasser verdünnt und der Alkohol verdunstet, wobei das Triazolderivat sich in farblosen Krystallen abscheidet und auf die angezeigte Weise gereinigt werden kann. Die Ausbeute ist quantitativ.

Bei 100° C. getrocknete Substanz wurde analysirt.

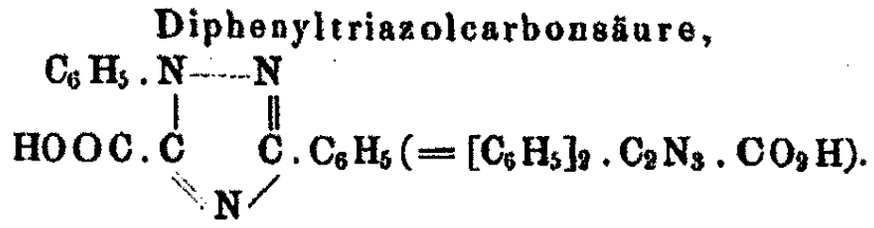
	Berechnet		Gefunden		
C_{15}	180	73.2	73.1	73.3	pCt.
H_{10}	10	4.1	4.3	4.4	«
N_4	56	22.7	22.8	—	«
	246	100.0			

Die Verbindung ist in Benzol, Aether und Alkohol leicht, in Ligroïn schwer löslich, in Wasser unlöslich. Aus der Benzollösung

wird dieselbe durch Ligroïn in kleinen, weissen Nädelchen gefällt, die bei 156—156.5° C. schmelzen.

Aus den Analysen geht deutlich hervor, dass die Zusammensetzung des Körpers $C_{15}H_{10}N_4$ ist; die Verbindung enthält also 2 Wasserstoffatome weniger als das Benzylidendicyanphenylhydrazin. Ihren Eigenschaften zufolge muss sie als Diphenylcyantriazol aufgefasst werden. Man muss annehmen, dass bei der Einwirkung des Benzaldehyds auf das Dicyanphenylhydrazin die Benzylidenverbindung sich zuerst gebildet hat und diese dann durch überschüssigen Benzaldehyd zu dem Triazolderivat oxydirt worden ist. Dass der Benzaldehyd diese Oxydation bewirken kann, davon habe ich mich durch besondere Versuche überzeugt.

Diphenyltriazolcarbonsäure,



$$C_6H_5.N{-}N,\quad HOOC.C{=}C.C_6H_5\ (=[C_6H_5]_2.C_2N_3.CO_2H).$$

Diese Säure bildet sich leicht, wenn Diphenylcyantriazol mit alkoholischem Kali gekocht wird. Eine alkoholische Lösung des Nitriles wurde mit starker Kalilauge gekocht, wobei Ammoniak in reichlicher Menge wegging, darauf wurde Wasser zugesetzt, der Alkohol im Wasserbade verdampft und die Lösung durch Salzsäure neutralisirt. Die Carbonsäure schied sich dann in der Form eines farblosen, klebrigen Harzes aus, welches allmählich erhärtete. Die Verbindung wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Die Ausbeute ist quantitativ.

Dieselbe Diphenyltriazolcarbonsäure bildet sich auch leicht durch Behandlung des Benzylidendicyanphenylhydrazins mit alkoholischem Kali, wobei gleichzeitig mit der Verseifung Oxydation und Ringbildung vor sich geht. Beim Zusatze des Kalis zu der gelben, warmen, alkoholischen Lösung der Benzylidenverbindung nahm diese eine braunrothe Farbe an, die dann allmählich in eine gelbe überging. Die Lösung wurde darauf mit Wasser verdünnt und der Alkohol verdunstet, wobei sich ein gelber, basischer Körper, welcher gefärbte Salze giebt, in geringer Menge abschied. Dieser wurde abfiltrirt, und beim Neutralisiren des Filtrates mit Salzsäure schied sich die Carbonsäure in der Form einer etwas farbigen, harzigen Masse ab, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurde.

Da nun die Diphenyltriazolcarbonsäure sich sowohl aus dem Diphenylcyantriazol als auch aus dem Benzylidendicyanphenylhydrazin durch Kochen mit alkoholischem Kali bildet, kann man dieselbe am besten auf folgende Weise darstellen. Das Product, welches man bei

der Einwirkung des Benzaldehyds auf das Dicyanphenylhydrazin erhält, wird, ohne dass es vorher gereinigt worden ist, mit alkoholischem Kali auf die angeführte Weise behandelt. Beim Neutralisiren der Lösung nach dem Verjagen des Alkohols fällt zwar die Säure sehr unrein, aber die farbigen Producte können leicht weggeschafft werden, wenn man die ausgefällte, harzige Masse in Alkohol auflöst, die Lösung mit Ammoniak versetzt, mit Wasser verdünnt und den Alkohol im Wasserbade verdunstet. Die färbenden Producte scheiden sich dann zum grössten Theile aus und können abfiltrirt werden. Aus dem nunmehr nur wenig gefärbten Filtrate wird die Säure gefällt und aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt. Auf diese Weise erhält man eine gute Ausbeute an Diphenyltriazolcarbonsäure.

Aus Alkohol krystallisirt, enthält der Körper 1 Molekül Krystallalkohol, welches nicht im Exsiccator über Schwefelsäure, wohl aber bei 100° C. entweicht.

Die Analysen der bei 100° C. getrockneten Substanz ergaben:

	Berechnet		Gefunden		
C_{15}	180	67.9	67.9	67.9	pCt.
H_{11}	11	4.2	4.4	4.3	»
N_3	42	15.8	16.0	15.6	»
O_2	32	12.1	—	—	»
	265	100.0			

Analyse der lufttrockenen Substanz:

Ber. für $C_{15}H_{11}N_3O_2 + C_2H_5OH$			Gefunden		
C	65.6	—	65.5	—	pCt.
H	5.5	—	5.8	—	»
C_2H_5OH	14.8	14.8	14.9	14.9	»

Die Säure ist in Alkohol leicht, in Aether ziemlich löslich und in Wasser fast unlöslich. Aus Alkohol krystallisirt dieselbe in harten, farblosen, alkoholhaltigen Krystallen. Der Schmelzpunkt kann nicht sicher bestimmt werden, weil der Körper unter starker Gasentwicklung schmilzt. Bei verschiedenen Versuchen trat die Zersetzung bei Temperaturen zwischen 172 und 182° C. ein.

Ester der Diphenyltriazolcarbonsäure.

Der Methylester, $(C_6H_5)_2 . C_2N_3 . CO_2 . CH_3$, wurde aus dem Silbersalz dargestellt. Bei 100° C. getrocknetes Silbersalz wurde mit Jodmethyl im Ueberschusse versetzt, wobei schon bei gewöhnlicher Temperatur Reaction unter Wärmeentwicklung eintrat. Die Mischung wurde dann weiter gekocht, der Ester durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether ausgezogen und aus Methylalkohol umkrystallisirt.

	Berechnet		Gefunden
C_{16}	192	68.8	68.7 pCt.
H_{13}	13	4.7	5.0 »
N_3	42	15.0	— »
O_2	32	11.5	— »
	279	100.0	

Die Verbindung ist in Methylalkohol leicht, in Aether ziemlich löslich, in Wasser unlöslich. Aus Methylalkohol krystallisirt dieselbe in farblosen Nädelchen, die bei 159° C. ohne Zersetzung schmelzen.

Der Aethylester, $(C_6H_5)_2 . C_2N_3 . CO_2 . C_2H_5$, wurde auf dieselbe Weise wie der Methylester aus dem Silbersalze und Jodäthyl dargestellt. Auch hier tritt die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur unter Wärmeentwicklung ein. Der Ester wurde durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether extrahirt und aus Alkohol umkrystallisirt.

	Berechnet		Gefunden
C_{17}	204	69.6	69.6 pCt.
H_{15}	15	5.1	5.6 »
N_3	42	14.4	— »
O_2	32	10.9	— »
	293	100.0	

Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Aether und unlöslich in Wasser. Aus Alkohol krystallisirt, bildet er farblose Nädelchen, die bei 164 — 165° C. ohne sich zu zersetzen schmelzen.

Salze der Diphenyltriazolcarbonsäure.

Die Alkalisalze sind in Wasser äusserst leicht löslich.

Die Calcium- und Baryumsalze bilden weisse, amorphe, nicht sonderlich schwer lösliche Niederschläge.

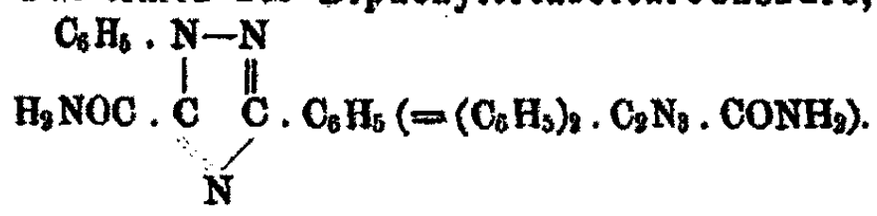
Das Silbersalz, $(C_6H_5)_2 . C_2N_3 . CO_2Ag$, entsteht als weisser, voluminöser, amorpher Niederschlag beim Zusatz von Silbernitrat zu einer neutralen Lösung des Ammoniumsalzes. Es ist in Wasser schwer löslich und verändert sich nicht im Sonnenlichte. Trocken ist es stark elektrisch. Im Exsiccator getrocknetes Salz wurde analysirt.

Ber. für $(C_6H_5)_2 . C_2N_3 . CO_2Ag$		Gefunden	
Ag	29.0	28.9	29.4 pCt.

Das Kupfersalz, $[(C_6H_5)_2 . C_2N_3 . CO_2]_2Cu$, ist ebenfalls amorph. Es wurde als ein blaugrüner Niederschlag beim Zusatze einer Kupfersulfatlösung zu dem Ammoniumsalz erhalten. Es ist in Wasser schwer löslich. Beim Trocknen bei 120° C. verändert es nicht seine Farbe und enthält dann kein Wasser.

Ber. für $[(C_6H_5)_2 . C_2N_3 . CO_2]_2Cu$		Gefunden
Cu	10.7	10.6 pCt.

Das Amid der Diphenyltriazolcarbonsäure,



$C_6H_5 . N—N$
$H_2NOC . C \quad C . C_6H_5$ (= $(C_6H_5)_2 . C_2N_3 . CONH_2$).
N

Diphenylcyantriazol wurde in warmem Alkohol aufgelöst und die Lösung mit einer 3 procentigen Wasserstoffsuperoxydlösung und einigen Tropfen Kalilauge versetzt und während $^1/_4$ Stunde erhitzt, jedoch nicht zum Sieden. Dieselbe wurde dann durch Salzsäure neutralisirt, mit Ammoniak versetzt, um möglicherweise gebildete Carbonsäure in das leicht lösliche Ammoniumsalz überzuführen, und der Alkohol im Wasserbade abgedampft. Das Amid scheidet sich dabei in der Form fast farbloser, blätteriger Krystalle aus, die aus Alkohol umkrystallisirt wurden.

Da nun das Benzylidendicyanphenylhydrazin durch Kalilauge unter gleichzeitiger Verseifung zu einer Triazolcarbonsäure oxydirt wird, so muss es auch durch Wasserstoffsuperoxyd oxydirt werden, und man konnte dann erwarten, dass dabei das Amid der Säure erhalten werden könne. In der That geht die Benzylidenverbindung durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung quantitativ in das genannte Amid über. Darum kann man, wenn man dieses darstellen will, die Mischung der beiden Verbindungen mit Wasserstoffsuperoxyd und Kalilauge auf die angeführte Weise behandeln.

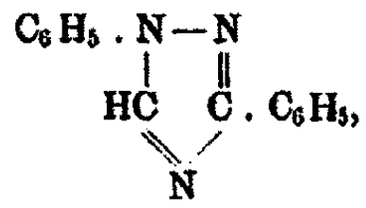
	Berechnet		Gefunden
C_{15}	180	68.2	68.2 pCt.
H_{12}	12	4.5	4.9 »
N_4	56	21.2	21.3 »
O	16	6.1	— »
	264	100.0	

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, woraus sie in farblosen, blätterigen Krystallen krystallisirt, schwer löslich in Wasser und krystallisirt daraus in feinen Nädelchen. Sie schmilzt bei 195—196° C., ohne sich zu zersetzen.

Diphenyltriazol.

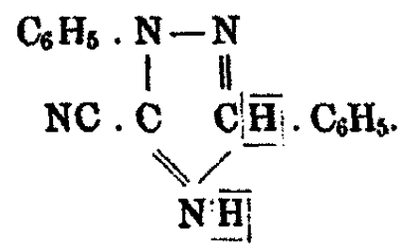
Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt schmilzt die Diphenyltriazolcarbonsäure unter starker Kohlensäureentwicklung. Die dabei zurückbleibende Masse bildet nach dem Erkalten ein gelbliches, hartes Glas. Die Verbindung hat jedoch nicht in reinem Zustande erhalten werden können, weil dieselbe weder allein noch mit Wasserdämpfen destillirt und auch nicht durch Umkrystallisiren gereinigt werden kann; sie scheidet sich nämlich aus den Lösungsmitteln als ein Oel ab.

Aus seiner Benzollösung wird der Körper durch Ligroïn als ein weisses Harz niedergeschlagen. Auch auf diese Weise habe ich denselben nicht in reinem Zustande erhalten können. Es leidet jedoch keinen Zweifel, dass hier wirklich das Diphenyltriazol,

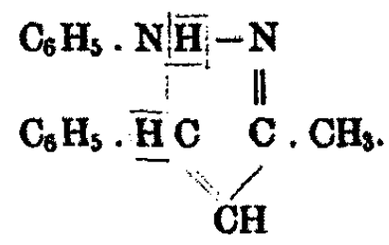


vorliegt, obgleich der Kohlenstoffgehalt bei den Analysen $1^1/_2$—2 pCt. zu niedrig gefunden wurde. Die Verbindung ist eine äusserst schwache Base. Sie löst sich leicht in Benzol und Alkohol, schwerer in Aether, ist in Wasser unlöslich.

Wie wir oben gesehen haben, wird das Benzylidendicyanphenylhydrazin leicht zu Triazolverbindungen oxydirt, z. B.:



Man kennt in Knorr's »Pyrazolreihe« Thatsachen, die an diese Reaction erinnern, in der That stehen auch die Pyrazol- und Triazolverbindungen in mancherlei Hinsichten einander sehr nahe. So giebt Benzalacetonphenylhydrazin bei der Destillation Diphenylmethylpyrazol[1]):



Eine gewisse Analogie bietet auch die Verwandlung des Hydrazides der Zimmtsäure in das Diphenylpyrazolon.

Upsala, Universitätslaboratorium, im März 1889.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 238, 137.

163. F. Krafft und A. von Hansen: Ueber eine neue Reihe von Tricyaniden.

(Eingegangen am 25. März.)

Die Auffindung einiger Körper, welche die merkwürdige Erscheinung des »Trennungslichts« in überraschender Weise zeigen und vor Kurzem durch den einen von uns näher beschrieben wurden [1]), gab Veranlassung zu einer Anzahl weiterer Versuche. Nachdem damals beispielsweise das Pentadecylparatolylketon, $C_{15}H_{31}.CO.C_6H_4.CH_3$, durch Einwirkung von Palmitylchlorid auf Toluol bei Anwesenheit von Chloraluminium dargestellt worden war, bestand unter anderem auch die Absicht, einen ähnlichen Körper durch das nämliche Verfahren aus Palmitylchlorid und Benzonitril zu gewinnen.

Hr. Dr. F. Schniewind, welcher bereits an den vorerwähnten Versuchen sich betheiligt hatte, gelangte in der That ohne sonderliche Mühe zu einem vortrefflich krystallisirenden, bei 64° schmelzenden und unter 13 mm constant bei 328° (uncorr.) siedenden Producte, welches auf den ersten Blick wohl das gesuchte $C_{15}H_{31}.CO.C_6H_4.CN$ hätte sein können: allein die Analyse zeigte sehr bald, dass der Körper sauerstofffrei war, wies dagegen einen verhältnissmässig beträchtlichen Gehalt an Stickstoff auf. Da die neue Substanz sich gegen Verseifungsversuche mit Alkalien fast so indifferent wie ein Kohlenwasserstoff verhielt, wurde zur Aufklärung der Sachlage der entsprechende Versuch mit Acetylchlorid, Benzonitril und Aluminiumchlorid angestellt. Auch hier ergab sich ein sauerstofffreier und stickstoffreicher Körper von ausserordentlicher Beständigkeit, der durch die Leichtigkeit seiner Darstellung und seine ausgeprägten Eigenschaften zur weiteren Verfolgung des Gegenstandes einlud. Da Hr. Dr. F. Schniewind wegen Uebertritts in die Technik hiervon absehen musste, so haben wir die Versuche fortgesetzt und theilen hier unsere vorläufigen Ergebnisse über diese eigenthümliche Synthese mit. Aus denselben geht hervor, dass die neue Körperreihe diejenige der bisher vergeblich gesuchten normalen Tricyanide ist.

Methyldiphenyltricyanid, $C_{16}H_{13}N_3$.

In ein Gemisch von 5 Theilen Benzonitril mit 2 Theilen Acetylchlorid wurden unter Abkühlung auf 0° 2 Theile Aluminiumchlorid eingetragen, die Mischung während 6 Stunden im Wasserbade ganz allmählich auf 40—50° und hierauf noch einen halben Tag bis auf etwa 70° erwärmt, wo sich alles Aluminiumchlorid löste und eine mässige Salzsäureentwickelung stattfand. Die resultirende zähe, gelb-

[1]) F. Krafft, diese Berichte XXI, 2266.

liche Flüssigkeit wurde in Eiswasser gegossen, wobei sich ein wachsgelber Brei von eigenthümlichem, zu Thränen reizenden Geruch ausschied. Nach kurzem Stehenlassen und Abdecantiren des Wassers nimmt man in Aether auf, filtrirt und unterwirft das Product nach Verdunsten des Aethers der Destillation. Zunächst geht Benzonitril über, hierauf Benzoësäure — am bequemsten arbeitet man unter stark vermindertem Druck — und dann folgt schliesslich unter 15 mm eine bald krystallinisch erstarrende weisse Masse, grösstentheils zwischen 220—230°, also entsprechend einem Siedepunkte von ca. 370° unter gewöhnlichem Druck. Durch Umkrystallisiren aus Ligroïn liess sich diese letztere Substanz leicht reinigen; noch einfacher ist eine Krystallisation aus Alkohol, welche zwar leicht übersättigte Lösungen giebt, aber stets, nach einigem Stehen, den Körper in prächtig glänzenden, feinen Nadeln abscheidet; aus 100 g Acetylchlorid erhält man ca. 50 g der neuen Verbindung, während ein grosser Theil des Benzonitrils wiedergewonnen wird.

Das Präparat schmilzt bei 110°, siedet unter 15 mm bei 227° und giebt bei der Analyse Zahlen, die zu der Formel $C_{16}H_{13}N_3$ führen.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{13}N_3$
C	77.75	77.73 pCt.
H	5.69	5.26 »
N	17.25	17.01 »

Wie aus dem Nachstehenden ersichtlich ist, kann man die Substanz als Methyldiphenyltricyanid auffassen: $C_3N_3(CH_3)(C_6H_5)_2$.

Der Körper besitzt basische Eigenschaften, jedoch trotz des hohen Stickstoffgehaltes nur in geringem Grade. Das Chlorhydrat $C_{16}H_{13}N_3 . HCl$ lässt sich zwar mit Leichtigkeit erhalten, wenn man trockenes Chlorwasserstoffgas in die benzolische Lösung der Base einleitet, worauf es sich sofort in schwer löslichen Nädelchen ausscheidet, aber es zersetzt sich schon beim Schütteln mit Wasser in der Kälte. Diese Eigenschaft kann zur Bestimmung des Salzsäuregehaltes benutzt werden. Erhitzt man das Chlorhydrat für sich auf 150°, so tritt eine lebhafte Salzsäureentwickelung ein, und es bleibt die reine, durch ihren Schmelzpunkt leicht kenntliche Base zurück. — Als die alkoholische Lösung der freien Base mit wenig wässeriger Salzsäure und hierauf mit Platinchloridlösung versetzt wurde, schied sich zunächst die unveränderte Substanz aus, und erst beim Stehen setzten sich langsam rubinrothe Krystalle des gewünschten Platindoppelsalzes ab. Zur Darstellung des letzteren wurde deshalb in die schwach erwärmte alkoholische Lösung des Methyldiphenyltricyanids Salzsäuregas eingeleitet und das Platinchlorid, gleichfalls in alkoholischer Lösung und schwach erwärmt, zugefügt: in der Regel fiel dann das in Alkohol schwer lösliche Platindoppelsalz beim Erkalten in kleinen, gelbrothen

Krystallen aus. Dieselben wurden abfiltrirt, mit wenig kaltem Alkohol gewaschen und im Vacuum getrocknet.

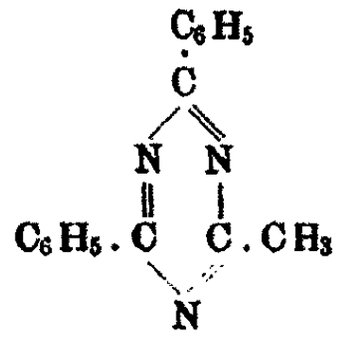
	Gefunden	Ber. für $PtCl_4(C_{16}H_{13}N_3 . HCl)_2$
Pt	21.50	21.52 pCt.

Daraus ergiebt sich für den Körper das Moleculargewicht 247 ($H_2 = 2$), für $C_{16}H_{13}N_3$ berechnet sich ebenso 247. Schüttelt man das Platindoppelsalz mit viel Wasser, so wird es schon bei Zimmertemperatur zerlegt, und an Stelle der compacten gelbrothen Krystalle treten bald farblose Flocken, welche nach dem Abfiltriren und vorsichtigen Trocknen wieder den Schmelzpunkt 110° der ursprünglichen Substanz zeigen, nur mitunter noch minimale Spuren Platinsalz einschliessen. Da ein Versuch gezeigt hatte, dass das Methyldiphenyltricyanid unter gewöhnlichem Druck fast unzersetzt siedet, indem erst nach mehrstündigem Siedenlassen in der Retorte über directem Feuer eine sehr kleine Menge Benzonitril — vielleicht nur in Folge partieller Ueberhitzung — nachgewiesen werden konnte, so führten wir auch eine Dampfdichtebestimmung bei 444° aus: dieselbe ergab das Moleculargewicht 244.

Gegen Kalilauge zeigte der Körper sich äusserst beständig: auch beim anhaltenden Kochen damit entweichen nur Spuren von Ammoniak, es verschwindet von der Substanz nur sehr wenig, und das mit Salzsäure angesäuerte Filtrat enthält Benzoësäure nicht in nachweisbarer Menge. Ueber die Natur des Körpers gewährt indessen ein einfacher Versuch befriedigenden Aufschluss. Kocht man denselben mit mässig verdünnter Schwefelsäure (1 : 3 Wasser) unter Rückfluss, so löst sich das anfänglich aufschwimmende Oel langsam auf, und nach wenigen Stunden hat man eine vollkommen klare Lösung. Beim Erkalten krystallisirt Benzoësäure aus, die durch ihre Eigenschaften sowie Schmelzpunkt (121.5°) und Siedepunkt (249.2°) leicht zu identificiren ist; man destillirt die verdünnte Lösung und erhält im Destillat neben Spuren Benzoësäure, Essigsäure in reichlicher Menge, wie der Metallgehalt des nach einem angemessenen Reinigungsverfahren ausgefällten und umkrystallisirten Silbersalzes bewies. Der Destillationsrückstand wurde nochmals verdünnt, mit Kalilauge versetzt und erwärmt; nunmehr ging Ammoniak über. Die vorgelegte Salzsäure nahm diesen Körper auf, und das nach Zusatz von Platinchloridlösung und dem Eindampfen auf dem Wasserbad resultirende Platindoppelsalz zeigte die Zusammensetzung des reinen Platinsalmiaks. (Gefunden 43.82 pCt. anstatt 43.89 pCt. Pt.)

Die unter passenden Bedingungen ausgeführte Verseifung der Substanz liefert also leicht und glatt Benzoësäure, Essigsäure und Ammoniak. Da der Körper sauerstofffrei ist, kann man nach zahlreichen Analogieen annehmen, die Essigsäure entstehe aus einem darin enthaltenen $CH_3 . C$-Rest, die Benzoësäure aus einem $C_6H_5 . C$-

Reste — oder richtiger, nach den Ergebnissen der Analyse und Moleculargewichtsbestimmung aus je zwei der letzteren Reste. Die Spaltung befindet sich durchaus in Uebereinstimmung mit der auf empirischem Wege ermittelten Molecularformel $C_{16}H_{13}N_3$. Man hat: $2(C_6H_5 . C)^{III} + (CH_3C)^{III}$ und hierzu nach einfacher Subtraction von der Formel noch 3 Stickstoffatome $(N_3)^{IX}$. Da die Zerlegung des sonst in so bemerkenswerther Weise beständigen Körpers durch verdünnte Schwefelsäure sich so leicht vollzieht, wird man die Substanz nach deren Verhalten, in enger Anlehnung an die üblichen Ansichten, vorläufig noch am ehesten so formuliren:



Diese Formel erklärt die Entstehung des Körpers aus den angegebenen Ausgangsmaterialien in befriedigender Weise: etwas unsicher ist freilich die Provenienz des dritten Stickstoffatoms; doch deutet das Auftreten reichlicher Mengen von Benzoësäure bei der Reinigung (s. o.) des Methyldiphenyltricyanids, den Weg zur Lösung dieser Frage bereits an.

Aethyldiphenyltricyanid, $C_{17}H_{15}N_3$.

Noch bevor die Natur des vorbeschriebenen Körpers genügend aufgeklärt war, wurden theils zur rascheren Feststellung und Deutung der Ergebnisse, theils um zu sehen, ob hier eine allgemeinere synthetische Reaction vorliege, entsprechende Versuche mit Propionylchlorid und einigen anderen Säurechloriden ausgeführt. In eine abgekühlte Mischung von 5 Theilen Benzonitril und 2.5 Theilen Propionylchlorid wurden 2.5 Theile Aluminiumchlorid allmählich eingetragen und die Mischung ganz wie im vorigen Falle langsam bis auf 70° erwärmt. Die Verarbeitung und Reinigung des Reactionsgemisches geschah für das Propionylchloridderivat ganz wie für den Acetylkörper. Wir erhielten so einen gut krystallisirenden, bei 67° schmelzenden und unter 15 mm bei 233—234° siedenden Körper von der Zusammensetzung $C_{17}H_{15}N_3$; der Analogie nach das Aethyldiphenyltricyanid.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{15}N_3$
C	78.11	78.16 pCt.
H	6.02	5.75 »
N	15.70	16.09 »

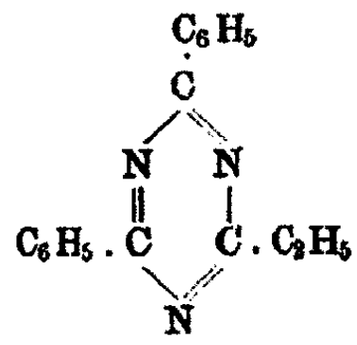
Auch hier lässt sich das salzsaure Salz durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die benzolische Lösung der Base darstellen und

fällt, obwohl weniger vollständig wie bei dem niederen Homologen, krystallinisch aus. Es zeigt die gleiche Unbeständigkeit wie das oben beschriebene Salz. Das ebenfalls leicht zersetzliche Platindoppelsalz wurde wiederum unter denselben Vorsichtsmaassregeln wie beim Methyldiphenyltricyanid dargestellt, da es sich ebenfalls schon beim Schütteln mit kaltem Wasser fast ganz in das Tricyanid, Salzsäure und Platinchlorid zerlegt. Die Metallbestimmung bestätigte die obige Molecularformel:

	Gefunden	Ber. für $(C_{17}H_{15}N_3HCl)_2PtCl_4$
Pt	21.18	20.88 pCt.

Auch für diese Substanz lässt sich die Dampfdichte noch direct mit Hülfe des Luftverdrängungsverfahrens bestimmen. Wir fanden für das Moleculargewicht: 258 ($H_2 = 2$) anstatt 261 (ber. für $C_{17}H_{15}N_3$); da indessen die Substanz bei der Temperatur des siedenden Schwefels, zumal in der Luft und unter gewöhnlichem Druck, sich schon bald zu zersetzen beginnt, ist für diese Bestimmung rasches Operiren nothwendig.

Der Körper erscheint der Analogie nach als das Aethyldiphenylderivat des zur Zeit noch hypothetischen Tricyanwasserstoffs $C_3N_3H_3$



Propyldiphenyltricyanid, $C_{18}H_{17}N_3$.

Das nächstfolgende Glied der homologen Reihe wurde aus 5 Theilen Benzonitril, 3 Theilen Normal-Butyrylchlorid und 2,5 Theilen Chloraluminium dargestellt. Das Gemisch wurde von 0° sehr allmählich bis auf 60° erwärmt, wo in wie allen übrigen Fällen die Chlorwasserstoffentwickelung etwa einen halben Tag andauerte, und schliesslich noch einige Zeit auf 70—80° erhitzt. Die nach der Reinigung erhaltene, aus Weingeist vortrefflich krystallisirende Substanz, schmolz bei 78.5° und siedete unter 15 mm bei 239°. Die Analyse führte zu Werthen, welche auf die Formel $C_{18}H_{17}N_3$ stimmen.

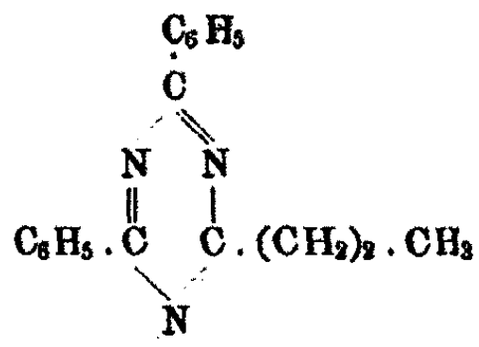
	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{17}N_3$
C	78.61	78.55 pCt.
H	6.41	6.18 »
N	15.12	15.27 »

Da auch hier das Platindoppelsalz durch Wasser zersetzt wird, wurde es wie in den früheren Fällen in alkoholischer Lösung aus-

gefällt, wo dann die Reindarstellung des in kleinen gelbrothe Nadeln ausfallenden Präparats keine Schwierigkeiten bereitet.

	Gefunden	Ber. für $(C_{18}H_{17}N_3 . HCl)_2PtCl_4$
Pt	20.29	20.27 pCt.

Die Dampfdichte konnte hier ebenfalls noch direct durch Luftverdrängung bei der Siedetemperatur des Schwefels wie für die ersten Präparate, bestimmt werden: gefunden 280 ($H_2 = 2$), berechnet 275 für $C_{18}H_{17}N_3$. Beim Kochen mit mässig verdünnter Schwefelsäure zerfällt der Körper rasch. Schon nach wenigen Minuten bemerkt man den unverkennbaren Geruch der Buttersäure; nach einiger Zeit ist alles gelöst, beim Erkalten krystallisirt Benzoësäure aus und nach dem Zusatz von Alkali zu dem Filtrat entweicht Ammoniak. Die plausibelste Formulirung auch dieses Körpers wäre demnach



Hexyldiphenyltricyanid, $C_{21}H_{23}N_3$.

Heptoylchlorid (4 Theile) reagirt mit Benzonitril (5 Theile) und Chloraluminium (2.5 Theile) ganz wie in den vorstehenden Fällen; die Reinigung stösst auch hier auf keine sonderlichen Schwierigkeiten. Die sämmtlichen Glieder dieser Reihe zeigen leicht Ueberschmelzungserscheinungen; frisch dargestellt bleibt das Hexyldiphenyltricyanid nach dem Schmelzen oder der Destillation bei Zimmertemperatur sehr lange flüssig. Erst nach dem Eintragen eines Krystallflitters oder bei sehr starker Abkühlung erstarrt es zu einer harten Krystallmasse.

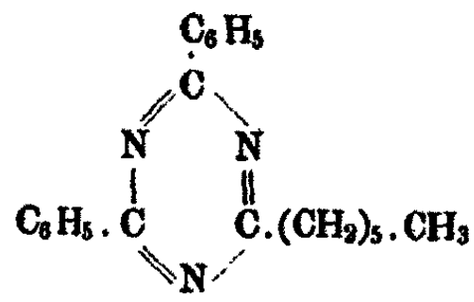
Der Körper schmilzt bei 44°, also beträchtlich tiefer wie seine niederen Homologen. Es wiederholt sich somit in dieser Reihe das eigenthümliche Sinken der Schmelztemperaturen für die aufeinander folgenden Anfangsglieder, wie es in der Fettsäurereihe selbst bekanntlich stattfindet; dass hernach, wie auch dort, der Schmelzpunkt wiederum langsam steigt, zeigt das bei 64° schmelzende Palmitinsäurederivat (s. u.). Der Siedepunkt des Hexyldiphenyltricyanids liegt unter 15 mm bei 265°. Es zeigte die erwartete Zusammensetzung $C_{21}H_{23}N_3$.

	Gefunden	Ber. für $C_{21}H_{23}N_3$
C	79.51	79.49 pCt.
H	7.51	7.26 »
N	13.13	13.25 »

Aus das Metallbestimmung des Platindoppelsalzes ergab sich:

	Gefunden	Ber. für $(C_{21}H_{23}N_3HCl)_2PtCl_4$
Pt	18.45	18.63 pCt.

Die rationelle Formel des Hexyldiphenyltricyanids wäre, wie in den obigen Fällen, zu schreiben:



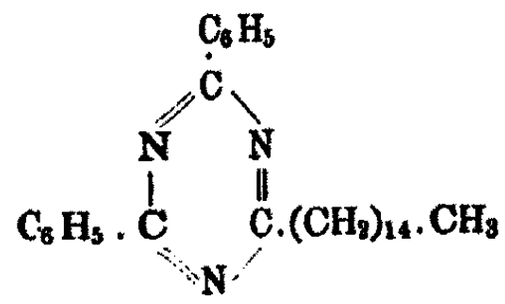
Pentadecyldiphenyltricyanid, $C_{30}H_{41}N_3$.

Wie bereits oben bemerkt wurde, entstand dieser Körper als man die Darstellung eines Ketons, $C_{15}H_{31}.CO.C_6H_4.CN$, ausführen wollte. 3 Theile Aluminiumchlorid wurden in eine Mischung von 5 Theilen Benzonitril mit 3 Theilen Palmitylchlorid eingetragen und das Ganze etwa 60 Stunden erwärmt, anfänglich auf ca. 40°, dann immer stärker und zuletzt einige Zeit bis auf 100°, so lange noch merkliche Salzsäureentwicklung stattfand. Beim Eintragen der erkalteten, sehr zähflüssigen Masse in schwach angesäuertes Wasser schieden sich dunkle Flocken aus, die mit Aether aufgenommen und nach dem Verjagen dieses Letzteren der Destillation unterworfen wurden. Unter 15 mm wurde das unveränderte Benzonitril, sowie alles unter 300° übergehende besonders aufgefangen und der Rückstand aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Aus 60 g Palmitylchlorid wurden so 30 g eines schwach gefärbten, annähernd reinen Productes erhalten, das nach einer zweimaligen Rectification unter 13 mm bei 327—328° destillirte. In Aether ist der Körper schon in der Kälte leicht löslich, in heissem Alkohol leicht, in kaltem schwer; zur Entfernung der Verunreinigungen, welche sich sonst bei Bestimmung des Schmelzpunktes durch eine bleibende Trübung bemerklich machen, erwies sich als zweckmässig eine Krystallisation aus Isobutylalkohol, der beim Erkalten kugelig blätterige Krystalldrusen abscheidet, welche ausgepresst, mit Weingeist gewaschen und getrocknet constant bei 64° schmelzen.

Die bei der Analyse sich ergebenden Zahlen stimmen so gut mit den für die Formel $C_{30}H_{41}N_3$ berechneten Werthen überein, dass über die Zusammensetzung des Körpers wohl kein Zweifel herrschen kann.

	Gefunden	Ber. für $C_{30}H_{41}N_3$
C	81.01	81.26 pCt.
H	9.60	9.25 »
N	9.11	9.48 »

Eine Verseifung konnte weder nach 6stündigem Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 120—125°, noch beim Schmelzen mit Kalihydrat beobachtet werden. Auch gegen mässig verdünnte Schwefelsäure zeigte sich das Pentadecyldiphenyltricyanid weit beständiger als seine niederen Homologen. Ein Platindoppelsalz konnte nicht dargestellt werden. — Trotzdem darf man wohl einen Analogieschluss auf seine rationelle Formel aus den vorstehenden Untersuchungen ziehen und es als ein Pentadecyldiphenyltricyanid auffassen.



Es mag hier noch kurz bemerkt werden, dass das Kyaphenin (Schmelzpunkt 231°) (aus Benzonitril und rauchender Schwefelsäure erhalten) unter 15 mm bei ca. 285° siedet.

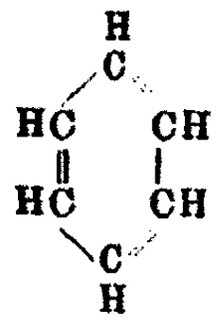
Beim Erhitzen mit Schwefelsäure liefert es, obwohl nicht leicht, Benzoësäure und Ammoniak. Dass ein Platindoppelsalz aus dem Kyaphenin, trotz aller Bemühungen nicht erhalten werden konnte, findet eine hinreichende Erklärung — wenn man das Kyaphenin als Tricyanid auffasst — in dem Ersatz des positiven Alkylradicals der obigen bereits sehr schwachen Basen, durch eine negative Phenylgruppe. Ueber diese Auffassung möchten wir uns indessen erst später definitiv äussern. Dass dem Kyaphenin basische Eigenschaften abgehen, ist übrigens schon lange bekannt.

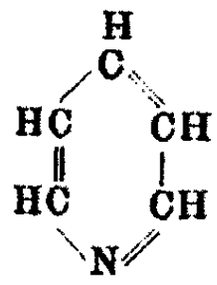
Fasst man die beschriebenen Körper, die sich leicht ganz beliebig vermehren lassen dürften, als Derivate des vorläufig noch hypothetischen »Tricyanwasserstoffs«, $C_3H_3N_3$, auf, so wird man sofort auf eine Inconsequenz in der Systematik der Kohlenstoffverbindungen aufmerksam, deren Beseitigung zu einer nicht geringen Anzahl von Versuchen anregen muss. Es ist das die zur Zeit übliche gemeinsame Besprechung der Cyanide und Tricyanide, von der man aus bekannten Zweckmässigkeitsgründen bisher niemals abgewichen ist. Der Cyanwasserstoff verhält sich zum Tricyanwasserstoff, wie das Acetylen zum Benzol. Man hat wenigstens die Formeln:

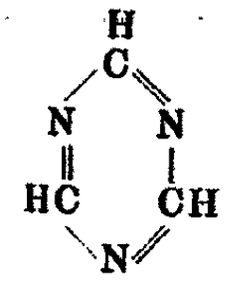
$$CH{:}CH \text{ und } C_6H_6;\ CH{:}N \text{ und } C_3H_3N_3.$$

Kein Systematiker würde es für angemessen halten, die »aromatischen Verbindungen« dicht neben das Acetylen und seine Derivate zu stellen: ein ebenso grosser Unterschied wie zwischen diesen beiden Körperklassen ist aber auch für die Cyanide und Tricyanide thatsächlich vorhanden; nur die Uebergänge sind hier früher und zahl-

reicher bekannt geworden. — Die weitere Verfolgung dieses Themas gehört nicht hierher; wir geben deshalb nur die einfache Zusammenstellung der Formeln:


Benzol


Pyridin


»Tricyanwasserstoff«

Das Arbeitsfeld des »Tricyanwasserstoffs«, welches zur Zeit keinen der Herren Fachgenossen unter den vorstehend scharf präcisirten Gesichtspunkten beschäftigt, ist im angedeuteten Sinne bereits in mehrfacher Richtung in Angriff genommen worden.

Heidelberg. Laboratorium des Prof. F. Krafft.

---

164. F. Krafft und A. Moye: Ueber Umwandlung des Palmitonitrils in Hexadecylamin.

(Eingegangen am 25. März.)

Gelegentlich seiner schönen Untersuchungen über die Einwirkung des Broms in alkalischer Lösung auf Amide hat A. W. Hofmann[1]) von der Stearinsäure ausgehend das Septdecylamin, $C_{17}H_{35}.NH_2$, dargestellt, welches dann kürzlich von Turpin[2]) einem etwas genaueren Studium unterworfen wurde. Da durch die Vacuumdestillation die höheren Fettsäuren mit gerader Kohlenstoffatomzahl zu überaus leicht zugänglichen Ausgangskörpern geworden sind, so gelingt demnach die Darstellung der höheren Amine mit ungerader Kohlenstoffatomzahl aus der jedesmaligen höheren Säure ohne Schwierigkeiten. Ganz anders dagegen liegt die Sache, wenn man sich die geraden höheren Amine verschaffen will: hier ist man bei Benutzung der obigen Methode gezwungen, von den ungeraden Gliedern der Fettsäurereihe auszugehen. Obwohl nun deren künstliche Gewinnung zur Zeit eine völlig sichere ist, wird man sich doch für die Bereitung grösserer Mengen jener geraden Amine nach einem rascher erhält-

[1]) A. W. Hofmann, diese Berichte XV, 762.
[2]) Turpin, diese Berichte XXI, 2486.

lichen und weniger kostspieligen Ausgangsmaterial umsehen, bevor man sich entschliesst, die ungeraden Fettsäuren als solches zu benutzen.

In kurzer Frist und in ganz beliebiger Menge kann man, wie früher mitgetheilt wurde, aus den natürlichen Fettsäuren die geraden höheren Nitrile erhalten[1]). Damals indessen musste es scheinen, als sei die Umwandlung solcher Nitrile in die zugehörigen Amine ein ziemlich hoffnungsloses Unternehmen; in diesem Punkte theilte der eine von uns anfänglich vollkommen die vor sieben Jahren von Herrn A. W. Hofmann (l. c.) gegen die »Mendius'sche Reaction« geäusserten Bedenken. Wie wir aber nunmehr gefunden haben, lassen sich die höheren Nitrile in alkoholischer Lösung durch Einwirkung von metallischem Natrium verhältnissmässig glatt und ohne besonderen Zeitaufwand in die correspondirenden Amine umwandeln.

Hexadecylamin, $C_{16}H_{33}.NH_2$.

Zur Darstellung des Hexadecylamins verwendeten wir das bei 31° schmelzende und unter einem Druck von 15 mm bei 196° siedende Palmitonitril, $C_{16}H_{31}N$. 3 Theile desselben wurden in 30 Theilen absoluten Alkohols gelöst und 4 Theile Natrium in gewissen Zwischenräumen eingetragen. Das Natrium wurde anfangs in dünnen Scheiben, später in grösseren würfelförmigen Stücken zugefügt, sodass die Masse sich bei der Lösung des Metalls genügend erwärmte, um möglichst lange flüssig zu bleiben. Nur bei zu raschem Natriumzusatz bedarf es vorübergehender Kühlung durch Eintauchen des Gefässes in Wasser. Nach etwa 2—3 Stunden ist das Natrium zugegeben, aber nur theilweise gelöst; man erwärmt dann im Oelbad von ca. 60° beginnend bis gegen 120° und so lange als das Natrium noch nicht vollständig verschwunden ist. Die ganze Operation nimmt, je nach den verarbeiteten Quantitäten, etwa 8—10 Stunden in Anspruch. Schliesslich giesst man die noch warme Lösung in viel Wasser, fügt Salzsäure in geringem Ueberschusse hinzu, filtrirt das flockig ausgeschiedene Chlorhydrat der neuen Base ab, wäscht mit verdünnter Salzsäure und presst vorsichtig aus. Das getrockne Chlorhydrat des Hexadecylamins wurde in sehr wenig Alkohol gelöst, mit viel Aether unter Eiskühlung gefällt und so aus 100 gr Palmitonitril etwa 70 gr Hexadecylaminchlorhydrat in prächtig silberglänzenden Blättern erhalten. Der Körper wird nach seinem Aussehen und Verhalten gleich rein gewonnen, was auch die Analyse bestätigt:

	Gefunden	Ber. für $N(C_{16}H_{33})H_2.HCl$
C	69.16	69.21 pCt.
H	13.34	12.98 »
N	—	5.05 »
Cl	13.14	12.76 »

[1]) F. Krafft und B. Stauffer, diese Berichte XV, 1730.

Beim Vermischen der alkoholischen Lösung des Chlorhydrats mit Platinchlorid fiel das Platindoppelsalz aus; es wurde mit Weingeist gewaschen und im Vacuum getrocknet:

	Gefunden	Ber. für $[N(C_{16}H_{33})H_2.HCl]_2PtCl_4$
Pt	21.85	21.81 pCt.

Die freie Aminbase, deren Moleculargewicht nicht nur durch die verstehende Platinbestimmung, sondern auch durch das Ausgangsmaterial, das Palmitonitril, sicher festgestellt ist, wurde aus dem Chlorhydrat durch Destillation mit Kaliumhydroxyd und über Natrium im stark luftverdünnten Raume ohne Mühe gewonnen; die Schnelligkeit, mit welcher die Base aus der Luft Kohlensäure anzieht, nöthigt bei ihrer Bearbeitung zu besonderer Vorsicht. Das Hexadecylamin schmilzt bei 45—46° und destillirt unter 15 mm bei 187°, unter gewöhnlichem Atmosphärendruck unzersetzt bei 330° (corr.); das vollkommen farb- und geruchlose Destillat erstarrt zu einer grossblättrig krystallinischen Masse, deren Schmelzpunkt an der Luft, in Folge der soeben erwähnten Veränderlichkeit, rasch steigt. In einem Falle wurde derselbe nach mehreren Tagen bei ca. 94 — 96° gefunden; man muss deshalb das Hexadecylamin wohl verschlossen aufbewahren. In Wasser ist es fast unlöslich. Analysirt wurde ein frisch dargestelltes Präparat.

	Gefunden	Ber. für $N(C_{16}H_{33})H_2$
C	79.68	79.67 pCt.
H	14.80	14.52 »
N	6.10	5.81 »

Während das Hexadecylaminchlorhydrat schon in kaltem Alkohol sehr leicht löslich ist und aus dieser Lösung durch Aether ausgefällt werden kann, ist das aus der alkoholischen Lösung der Base durch Jodwasserstoff in glänzenden Krystallblättern ausgefällte Hexadecylaminjodhydrat in kaltem Alkohol schwer löslich. Es verflüssigt sich bei etwa 170—172° unter Zersetzung.

Das Hexadecylamin lässt sich auch gewinnen nach der klassischen Methode von A. W. Hofmann durch 5—6 stündiges Erhitzen von Cetyljodid (11 Theile) mit alkoholischem Ammoniak (18 Theile der 6 procentigen Lösung) auf 110—150°. Nach dem Verjagen des überschüssigen Ammoniaks und des Alkohols wird der Trockenrückstand mit concentrirter wässriger Kalilauge auf dem Wasserbade erwärmt. Die Trennung des Hexadecylamins von dem höher cetylirten Producte gelingt wegen der grossen Siedepunktsdifferenzen durch Fractioniren im Vacuum ganz leicht; es wurden so z. B. aus 22 g Cetyljodid etwa 8 g annähernd reines Hexadecylamin gewonnen. Da die völlige Reinigung dieses Präparates auf Schwierigkeiten stiess, sind wir jedoch genöthigt einstweilen dem zuerst beschriebenen Reductionsverfahren

des Palmitonitrils für die Darstellung reinen Monamins den Vorzug zu geben. Uebrigens kann man die Reduction der Nitrile mit Rücksicht auf die Ausgangsmaterialien nur in der sechszehnten Reihe entbehren, wo man nun einmal den Cetylalkohol zur Verfügung hat.

Monäthylhexadecylamin, $N(C_2H_5)(C_{16}H_{33})H$.

Erhitzt man aus Palmitonitril gewonnenes Hexadecylamin mit Aethyljodid im Ueberschuss während 3—4 Stunden auf etwa 150°, so zeigen die Röhren beim Oeffnen keinen Druck, und enthalten silberglänzende Blättchen, die zur Reinigung aus Aetheralkohol umkrystallisirt wurden. Die Analyse der sich bei ca. 162—166° zersetzenden Substanz ergab, dass sich die zusammengebrachten Körper mindestens zum weitaus grössten Theil einfach addirt hatten und Monäthylhexadecylammoniumjodid entstanden war.

	Gefunden	Ber. für $N(C_2H_5)(C_{16}H_{33})H_2J$
C	54.69	54.47 pCt.
H	10.30	10.09 »

Erwärmt man das Monäthylhexadecylammoniumjodid, welches zu diesem Zwecke nach der Darstellung nur mit Aether zur Entfernung des Jodäthyls ausgewaschen zu sein braucht, im Wasserbade einige Zeit mit concentrirter Kalilauge (1 Kalihydrat : 2 Wasser), so geht das Jodid sehr bald in das reine Monäthylhexadecylamin über. In Aether aufgenommen, wurde dieses letztere nach Verjagung des Lösungsmittels im stark luftverdünnten Raume über wenig geschmolzenem Kalihydrat und Natrium rectificirt. Unter 15 mm destillirte es mit bemerkenswerther Constanz von 195—196° und erstarrte alsbald in der Vorlage zu einer farb- und geruchlosen krystallinischen Masse, welche sich bei 27—28° wieder verflüssigte. Unter normalem Luftdruck kochte eine kleine Probe, nicht ohne Zersetzung, bei 342° (corr.)

	Gefunden	Ber. für $N(C_2H_5)(C_{16}H_{33})H$
C	80.47	80.30 pCt.
H	14.70	14.50 »
N	—	4.20 »

Diäthylhexadecylamin, $N(C_2H_5)_2(C_{16}H_{33})$.

Wenn man Cetyljodid (5 Theile) und Diäthylamin (2 Theile) zusammen einschliesst und einige Stunden auf etwa 150° erhitzt, so vereinigen sich die beiden Körper unter Bildung von Diäthylhexadecylammoniumjodid, $N(C_2H_5)_2(C_{16}H_{33})HJ$. Der Röhreninhalt besteht jedoch aus einem Gemenge, dessen Zerlegung einige Schwierigkeiten zu bieten scheint.

Das freie Diäthylhexadecylamin wurde durch Erwärmen des rohen Jodhydrats mit concentrirter Kalilauge und Rectification der

ölförmig ausgeschiedenen Base über Kalihydrat und Natrium isolirt. Es bildet so eine in der Kälte blättrig krystallinische Masse, die bei circa 6—8° schmilzt, unter 15 mm bei 204—206° und unter gewöhnlichem Luftdruck bei 355° (corr.) destillirt. Beim Ersatz der beiden typischen Wasserstoffatome des Hexadecylamins (Schmelzpunkt 46°) durch Aethylradicale sinkt mithin die Schmelztemperatur, zuerst für das Monäthylhexadecylamin auf etwa 28°, dann im vorliegenden Fall auf eine noch beträchtlich tiefere Temperatur hinab.

Das Aufbewahren des Präparats hat auch hier unter Luftabschluss zu geschehen. Die Analyse führte zu den erwarteten Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $N(C_2H_5)_2(C_{16}H_{33})$
C	80.89	80.81 pCt.
H	14.80	14.48 »
N	4.78	4.71 »

Um das Moleculargewicht der Base festzustellen, wurde auch hier das Platindoppelsalz aus der alkoholischen Lösung ausgefällt und untersucht:

	Gefunden	Ber. für $[N(C_2H_5)_2(C_{16}H_{33})HCl]_2PtCl_4$
Pt	19.34	19.37 pCt.

Mit Aethyljodid vereinigt sich das Diäthylhexadecylamin leicht; es wurde zur Sicherheit auch hier, wie in den früheren Fällen, im Einschmelzrohr erhitzt. Das Product, in Alkohol aufgenommen und durch Aether wieder ausgefällt, schmilzt unter Zersetzung bei ca. 180 bis 181° und hat die Zusammensetzung des Triäthylhexadecylammoniumjodids:

	Gefunden	Ber. für $N(C_2H_5)_3(C_{16}H_{33})J$
C	58.55	58.34 pCt.
H	10.68	10.61 »

Aus der vorliegenden Arbeit ergiebt sich namentlich, dass die Reduction von Nitrilen in alkoholischer Lösung durch Natrium ein zur Darstellung höherer Monamine der Fettreihe sehr geeigneter Weg ist.

Heidelberg. Laboratorium des Prof. F. Krafft.

165. F. Krafft und H. Noerdlinger: Ueber einige Siedepunkte in der Oxalsäure- und Oelsäurereihe.

(Eingegangen am 25. März.)

Mit Versuchen in der Oxalsäure- und der Oelsäurereihe beschäftigt, hielten wir es für nützlich, einige der höheren Glieder dieser Reihen auf ihr Verhalten bei der Destillation unter vermindertem Druck zu prüfen und die bisher nur in einem oder zwei Fällen für gewöhnlichen Luftdruck annähernd bestimmten Siedepunkte derselben für einige tiefere Pressionen etwas genauer festzustellen.

Bekanntlich zerfällt die Malonsäure bei nur wenig erhöhter Temperatur in Essigsäure und Kohlensäure. Schon der erste Versuch zeigte die Sublimationsfähigkeit des Körpers: erhitzt man denselben in einem geeigneten Gefäss und im Bade unter einem Druck von nur 8—10 mm auf eine den Schmelzpunkt nicht völlig erreichende Temperatur, so bekleiden sich die oberen Wandungen des Sublimationsgefässes mit stark glänzenden Prismen von unveränderter Malonsäure, die bei 133—134° schmelzen. Unter obigem Druck ist die Säure jedoch nicht destillirbar, sondern zerfällt, geschmolzen und weiter erhitzt, in der bekannten Weise.

Auch die Bernsteinsäure lässt sich unter den gleichen Druckbedingungen schon unterhalb des Schmelzpunktes unverändert sublimiren (Schmp. 181—182°). Bei stärkerem Erhitzen zerfällt sie allmählich in Anhydrid und Wasser. Die Isolirung des Anhydrids lässt sich in folgender Weise sehr bequem bewerkstelligen. Man erhitzt unter einem Druck von 50—60 mm Bernsteinsäure in einer Retorte vorsichtig zum Schmelzen und taucht die luftdicht angefügte Vorlage in ein passend erwärmtes Bad ein, so dass sich in derselben unter dem benutzten Minderdruck kein Wasser condensiren kann. Zwischen diese Vorlage und die Luftpumpe ist eine zweite, gut gekühlte Vorlage eingeschaltet. In dieser letzteren condensirt sich das beim Zerfallen des Bernsteinsäurehydrats entweichende Wasser, und wenn man schliesslich das gebildete Bernsteinsäureanhydrid langsam abdestillirt, so erhält man es fast wasserfrei in der ersten, warm gehaltenen Vorlage. Wiederholung des Processes liefert es so gut wie ganz rein. Der Siedepunkt des Bernsteinsäureanhydrids liegt unter 10 mm Druck bei 131°; unter 15 mm Druck bei 139°; unter 50 mm bei 169°; unter 100 mm bei 189° und unter gewöhnlichem Druck bei 261°.

Von der normalen Brenzweinsäure (Glutarsäure) $CO_2H.(CH_2)_3.CO_2H$ wird angegeben, dass dieselbe nicht ganz unzersetzt destillire und bei längerem Erhitzen in Wasser und An-

hydrid zerfalle. Auch noch unter tiefen Pressionen zeigt dieser Körper das gleiche Verhalten.

Das untersuchte Säurepräparat (Schmp. 97.5°) wurde aus Trimethylencyanid (dargestellt aus Trimethylenbromid) durch Verseifen mit rauchender Salzsäure gewonnen. Das Trimethylencyanid selbst siedet unter 10 mm bei 142°; unter 15 mm bei 149°; unter 50 mm bei 181.5°; unter 100 mm bei 203° (Therm. i. Dampf). Erhitzt man die aus diesem Cyanid erhaltene normale Brenzweinsäure in kleineren Mengen rasch zum Sieden, so geht unter 10 mm fast alles bei 195—198° über, und in der Vorlage sammelt sich — dem Schmelzpunkte (ca. 90°) zufolge — grossentheils Säurehydrat mit nur sehr wenig Anhydrid. Erwärmt man dagegen die Brenzweinsäure unter dem gleichen Drucke während 2—3 Stunden unter Rückfluss, so entweicht das Wasser allmählich und man kann in ähnlicher Weise, wie bei der Bernsteinsäure, zuletzt fast reines Anhydrid übertreiben. Nach kurzer Zeit erstarrt dasselbe in der Vorlage zu einer langstrahlig krystallinischen Masse. Wir fanden für das Anhydrid unter gewöhnlichem Luftdruck den annähernden Siedepunkt von 286—288° (corr.) und beobachteten zugleich beginnende Zersetzung; unter 10 mm siedet das Glutarsäureanhydrid bei 150°; unter 15 mm bei 158°; unter 50 mm bei 189°; unter 100 mm bei 211° unzersetzt. Den darüber bereits vorliegenden Angaben zufolge siedet die normale Brenzweinsäure unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt bei 302—304°; das Anhydrid dagegen unter theilweiser Zersetzung bei 282—287° [1]).

Das erste bei der Destillation sehr beständige Glied der Reihe ist die Adipinsäure, $CO_2H(CH_2)_4CO_2H$, welche auch unter gewöhnlichem Druck unzersetzt und ohne Anhydridbildung destillirt [2]). In Uebereinstimmung hiermit bildete sich, wie wir constatirten, auch beim mehrstündigen Erhitzen der Adipinsäure unter stark vermindertem Druck anscheinend gar kein Anhydrid, indem eine Probe der im Destillationsgefäss hinaufsublimirten Substanz nach wie vor bei 149° schmolz. Da die höheren Glieder der Oxalsäurereihe von der Adipinsäure aufwärts wenigstens unter den tiefsten Drucken (bis ca. 50 mm) eine fast vollkommene Beständigkeit bei der Destillation zeigen, haben wir, von der Adipinsäure beginnend, bis zur Sebacinsäure, $C_{10}H_{18}O_4$, einschliesslich die Siedepunkte dieser nicht unwichtigen Substanzen unter verschiedenen Minderdrucken bestimmt. Dazu bemerken wir nur, dass die Adipinsäure und Pimelinsäure von einer Untersuchung über die Oxydation der Myristinsäure herrührten [3]).

---

[1]) Markownikoff, diese Berichte X, 1103.
[2]) Dieterle und Hell, diese Berichte XVII, 2222.
[3]) H. Noerdlinger, diese Berichte XIX, 1895.

Korksäure und Azelainsäure waren die gewöhnlichen käuflichen Präparate aus Ricinoleinsäure. Eine zweite Probe von Azelainsäure rührte von der Oxydation der Undecolsäure mit rauchender Salpetersäure her[1]), während die Sebacinsäure sowohl direct aus Ricinoleinsäure durch die Kalischmelze, als auch durch Oxydation der Undecylensäure mit rauchender Salpetersäure[2]) gewonnen worden war. (Die Schmelzpunkte der mehrfach destillirten und hierauf aus Wasser umkrystallisirten Säuren lagen für Adipinsäure bei 149—149.5°; Pimelinsäure 103°; Korksäure 140°; Azelainsäure 106° und Sebacinsäure 133—133,5°.)

Druck in mm Quecksilber	Adipinsäure $C_6H_{10}O_4$	Pimelinsäure $C_7H_{12}O_4$	Korksäure $C_8H_{14}O_4$	Azelainsäure $C_9H_{16}O_4$	Sebacinsäure $C_{10}H_{18}O_4$
10 mm	205.5°	212°	219.5°	225.5°	232°
15 mm	216.5°	223°	230°	237°	243.5°
50 mm	244.5°	251.5°	258.5°	265°	273°
100 mm	265°	272°	279°	286.5°	294.5°

Sämmtliche Säuren waren unter den benutzten Pressionen noch ohne jede Zersetzung flüchtig, mit Ausnahme des Drucks von 100 mm, unter welchem bereits Zeichen einer beginnenden, freilich nur sehr schwachen Zersetzung auftreten. Zur Ergänzung der mitgetheilten Zahlen diene übrigens die Notiz, dass der Kochpunkt unter Atmosphärendruck ungefähr 70° höher liegt, als der für 100 mm beobachtete. Daraus folgt, dass man für die hier genannten Oxalsäurehomologen bei der Destillation sich stets mit wesentlichem Vortheile schwacher Pressionen bedienen wird, wenngleich die eigenthümliche Entstehung der Sebacinsäure bei der trockenen Destillation der Oelsäure die grosse Beständigkeit dieses geraden Gliedes der homologen Reihe genugsam documentirt.

Unerlässlich ist die Benutzung tieferer Pressionen (10—15 mm) bei Bearbeitung der höheren Glieder der Oelsäurereihe, weil diese unter gewöhnlichem Druck auf Siedetemperatur erwärmt, durchweg Condensationen und secundäre Zersetzungen aufweisen. Der eine von uns hat dieses schon für die Undecylensäure $C_{11}H_{20}O_2$ eingehend untersucht und mitgetheilt[3]). Noch empfindlicher wie schon die Undecylensäure erweisen sich beim weiteren Aufsteigen in dieser homo-

[1]) F. Krafft, diese Berichte XI, 1415.
[2]) F. Becker, diese Berichte XI, 1414.
[3]) F. Krafft, diese Berichte X, 2035; F. Krafft und Ph. Brunner XVII, 2986; Ph. Brunner, XIX, 2224.

logen Reihe besonders die labilen Modificationen, die Oelsäure und Erucasäure, während die durch salpetrige Säure aus diesen Substanzen sich bildenden Isomeren, die Elaidinsäure und Brassidinsäure, weit beständiger sind.

Wir haben auch für diese Körper, mit denen man ja häufig in Berührung kommt, die Siedepunkte unter geringeren Drucken bestimmt und stellen die betreffenden Ablesungen hier kurz zusammen. Die Siedepunkte der Elaidinsäure und gewöhnlichen Stearinsäure sind unter den entsprechenden Pressionen nahezu die nämlichen.

Druck in mm Quecksilber	Oelsäure $C_{18}H_{34}O_2$	Elaidinsäure $C_{18}H_{34}O_2$	Erucasäure $C_{22}H_{42}O_2$	Brassidinsäure $C_{22}H_{42}O_2$
10 mm	223°	225°	254.5°	256°
15 mm	232.5°	234°	264°	265°
30 mm	249.5°	251.5°	281°	282°
50 mm	264°	266°	—	—
100 mm	285.5—286°	287.5—288°	—	—

Für einige wichtige Substanzen, deren Nachweis und Trennung bisher zu den schwierigeren Aufgaben gezählt werden musste, wird durch die vorstehenden Beobachtungen sowohl die Identificirung, als auch die Isolirung aus beliebigen Gemengen ganz bedeutend erleichtert.

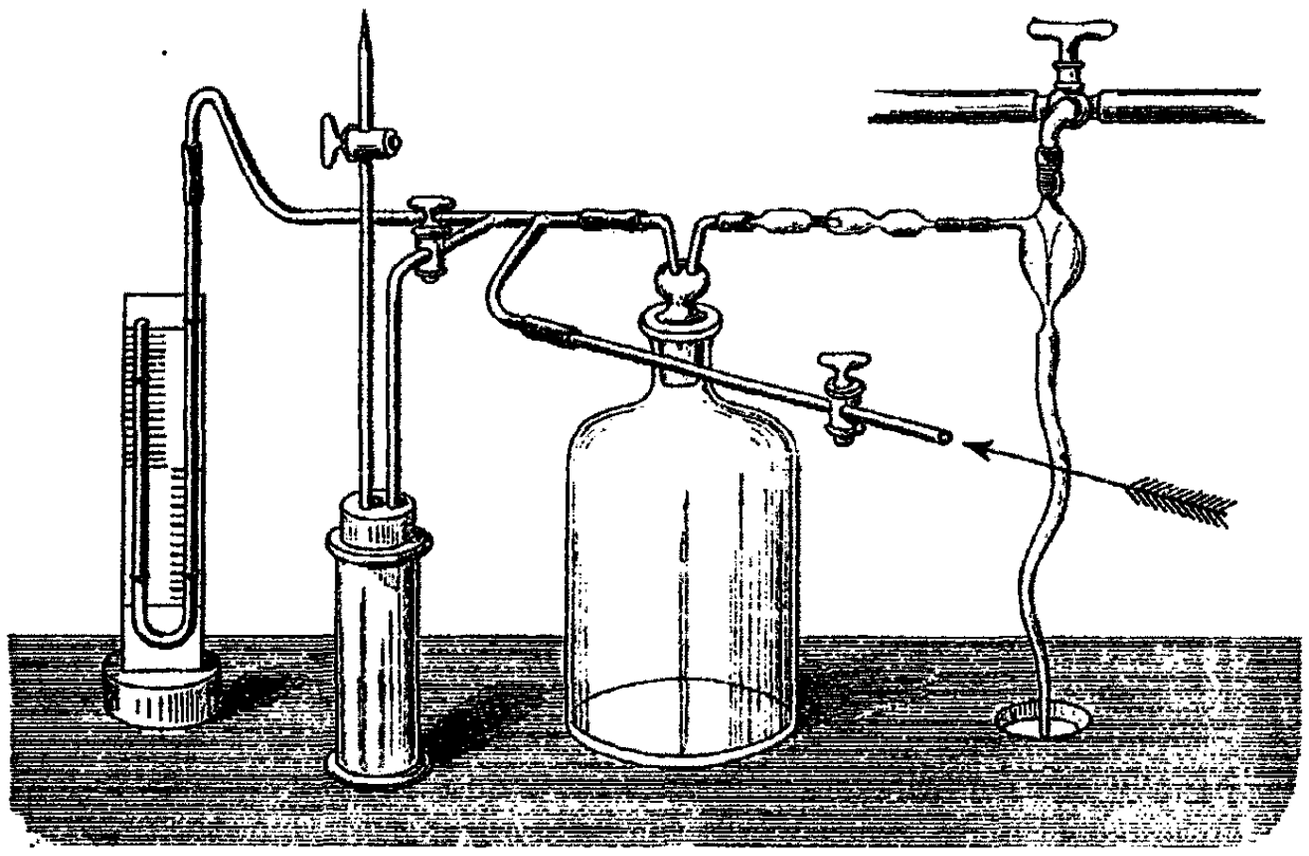
Mehrjährige Untersuchungen des einen von uns über hochmoleculare Fettkörper haben die Aufmerksamkeit allgemeiner auf die ausserordentlichen Vortheile einer consequent benutzten Vacuumdestillation gelenkt, und diese wird nun als eines der wichtigsten Hülfsmittel bei chemischen Arbeiten betrachtet, während sie früher fast nur in besonders schwierigen Ausnahmefällen zugezogen wurde.

Von den vielen, zum Theil sehr sinnreichen Regulirungsvorrichtungen für den Druck in Vacuumapparaten ist die bereits früher[1]) beschriebene Saugvorrichtung weitaus die einfachste und hat dieselbe deshalb an vielen Orten Aufnahme und Verwendung gefunden. Mit Hülfe von nur zwei combinirten Lufthähnen gestattet sie in kürzester Frist jeden Minderdruck im Apparat herzustellen. Bezüglich der Einrichtung und Benutzung eines solchen kleinen Vacuumapparats verweisen wir auf die schon damals (loc. cit.) gegebenen Erläuterungen. Wir halten es indessen nicht für überflüssig, eine Skizze hier beizufügen, da man eine solche bisher an keiner zugänglichen Stelle findet. Dieselbe zeigt, wie ein Vacuumapparat in zweckmässigster und compendiösester Form auf jedem mit einem Wasserhahn (und

[1]) F. Krafft, diese Berichte XV, 1693.

dem erforderlichen Druck in der Wasserleitung) versehenen Arbeitsplatz dauernde oder auch nur momentane Aufstellung finden kann.

Durch den Pfeil wird auf der Figur der fehlende — jeweilen zu evacuirende — Apparat angedeutet. Die als »Vacuumreservoir« eingeschaltete Flasche darf — besonders bei Leitungen mit wechselndem Wasserdruck — nicht zu klein genommen werden; der Raum zwischen den beiden Regulirhähnen muss dagegen, wenn man rasche Einstellungen auf beliebige Minderdrucke, z. B. 50 mm oder 100 mm, ausführen will, auf ein Minimum eingeschränkt werden.



Da namentlich in grossen Laboratorien die Beschaffung solcher kleinen Vacuumapparate für jeden Praktikanten auf gewisse Umständlichkeiten stossen dürfte, so sei erwähnt, dass diese Apparate von C. Gerhardt in Bonn in solidester Ausführung bezogen werden können. Genannte Firma hat insbesondere nach einem von uns erprobten Muster, welches sich von den gebräuchlichen Pumpen übrigens in nichts, als der Form und den Dimensionen der einzelnen Theile unterscheidet, vor der Lampe geblasene Wasserluftpumpen angefertigt, welche Räume von 1—2 Liter Inhalt in 2—3 Minuten auf die Tension des Wasserdampfes (7—10 mm) evacuiren, ohne bei dieser Leistungsfähigkeit ein besonders grosses Wasserquantum zu verbrauchen.

Heidelberg. Laboratorium des Prof. F. Krafft.

166. F. Krafft und R. Schönherr: Ueber die Thionaphtole.

(Eingegangen am 25. März.)

Der Eine von uns hat gelegentlich einiger Versuche über Thiobenzol (Phenylsulfid) und Thioanilin (Diamidophenylsulfid)[1]) kurz angegeben, dass man bei der Zersetzung des schwefelsauren Diazothiobenzols aus Thioanilin mit Wasser ein Thiophenol oder Dioxyphenylsulfid $S(C_6H_4 . OH)_2$ erhalte, welches aus der alkalischen Lösung durch Säuren gefällt werde und ohne weitere Krystallisation »bei etwa 143—144°« schmelze. Die Substanz wurde indessen damals nicht näher untersucht. Neuerdings hat Tassinari[2]) einen Körper von der nämlichen Zusammensetzung und dem constanten Schmelzpunkte 150° (uncorr.) aus Phenol und Schwefeldichlorid dargestellt und eingehender charakterisirt. Der genannte Forscher vermuthet die Identität dieser Substanz mit dem älteren Präparate des Einen von uns. Da wir dasselbe noch ganz so zur Verfügung hatten, wie es damals gerade beim Abschluss der übrigen wesentlicheren Versuche erhalten und auf Seite gelegt wurde, haben wir es wiederum vorgenommen und können die Identität beider Dioxyphenylsulfide thatsächlich bestätigen. Es bedurfte nur einer Krystallisation des seither unveränderten Dioxyphenylsulfids aus Thioanilin aus heissem Wasser, um dessen Schmelzpunkt auf ca. 150° zu erhöhen; bei nochmaliger Umkrystallisation stieg derselbe noch auf 151—151.5°, wo er dann blieb.

Bringt man dieses Dioxyphenylsulfid mit überschüssigem Acetylchlorid zusammen und erwärmt unter Rückfluss im Bade während etwa 2 Stunden auf 45—75°, lässt erkalten und giesst in Wasser, so scheidet sich das entstandene Diacetylderivat flockig krystallinisch aus. Abfiltrirt und einmal aus Alkohol umkrystallisirt schmilzt es bei 92—93°. Es hat die Zusammensetzung $S(C_6H_4 . O . C_2H_3O)_2$.

Die Elementaranalyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{14}O_4S$
C	63.70	63.58 pCt.
H	5.08	4.64 »

Da nach Tassinari das Dioxyphenylsulfid aus Phenol und Schwefeldichlorid eine Acetylverbindung vom gleichen Schmelzpunkte giebt, so ist die Identität der aus Anilin und aus Phenol erhaltenen Derivate als festgestellt zu betrachten.

Um jeder Verwechslung dieses Thiophenols mit dem gleichfalls allgemein unter demselben Namen bekannten Phenylsulfhydrat $C_6H_5 . SH$

---

[1]) F. Krafft, diese Berichte VII, 384 u. 1164.

[2]) Tassinari, diese Berichte XX, Ref. 210 u. 323; Atti d. R. Acc. d. Lincei, ser. IV, 2[1], 639; 3[1], 220.

vorzubeugen, empfiehlt es sich wohl, den kürzeren Namen Thiophenol für diese letztere Substanz beizubehalten, und den obigen Körper consequent als Dioxyphenylsulfid zu bezeichnen; das sogenannte Thioanilin wäre dann, obwohl man seinen Namen nicht gern ändern wird, stets als Diamidophenylsulfid anzusprechen. Bei dieser Nomenclatur lassen sich zudem manche Beziehungen und etwaige Isomerien besser berücksichtigen[1]).

Da die aromatischen Thio-Verbindungen neuerdings wieder eine grössere Bedeutung gewonnen haben, so dürfte, im Hinblick au das über Phenylsulfid $(C_6H_5)_2S$ und seine zahlreichen Abkömmlinge bekannt gewordene, ein genaueres Studium der Naphtylsulfide $(C_{10}H_7)_2S$ und ihrer Derivate nicht ohne Interesse sein. Wir haben eines der Ausgangsmaterialien hierzu, die Thionaphtole $C_{10}H_7 . SH$, in etwas grösserer Menge beschafft, und möchten bei deren bisher noch schwieriger Zugänglichkeit unsere Beobachtungen hierüber zur Abrundung der vorliegenden Daten kurz mittheilen.

α-Thionaphtol, $C_{10}H_7 . SH$.

Nach einigen Versuchen sind wir vorläufig bei folgendem Darstellungsverfahren stehen geblieben. 20 Theile α-naphtalinsulfosaures Natrium werden mit 18.5 Theilen Fünfachchlorphosphor zersetzt und nach Vollendung der Reaction das Gesammtproduct unter mässiger Kühlung zu einer Mischung von 40 Theilen Zinkstaub und mindestens 240 Theilen verdünnter Schwefelsäure (1 Theil Säure auf 3 Theile Wasser) langsam zugefügt. Hierauf erwärmt man 1—2 Stunden am Rückflusskühler immer stärker, bis das anfänglich gebildete pulverige Zwischenproduct rasch unter meist sehr bemerklicher Wärmeentwicklung in ein Oel übergegangen ist. Nach dem theilweisen Erkalten wird die saure Lösung möglichst getrennt, das Thionaphtol in Aether aufgenommen, filtrirt und nach dem Verjagen des Aethers im luftverdünnten Raume zweimal rectificirt. Die Ausbeute betrug bei Verarbeitung nicht sehr grosser Mengen naphtalinsulfosauren Natriums durchschnittlich 50 pCt. der sich von diesem aus berechnenden Menge an Thionaphtol: dürfte sich indessen dem Anscheine nach wesentlich steigern lassen.

Das α-Thionaphtol bildet ein farbloses, schweres und stark lichtbrechendes Oel von schwachem Mercaptangeruch, welches erst bei stärkerer Abkühlung krystallinisch erstarrt. Unter 15 mm destillirt es bei 152.5—153.5°; unter gewöhnlichem Atmosphärendruck bei 286° (Thermometer in Dampf bis 140°), während für α-Naphtol unter gleichen Umständen 282.5° beobachtet wurde. Das specifische Ge-

[1]) Vergl. Beilstein, Organische Chemie (2. Aufl.), II, 517 u. 524.

wicht des α-Thionaphtols ergab sich, bezogen auf Wasser von 4° zu $D_0 = 1.1729$; $D_{93} = 1.1549$; $D_{98.8} = 1.0971$.

Der **α-Thionaphtolaethylaether**, $C_{10}H_7 . S . C_2H_5$ entsteht nahezu quantitativ, wenn man 2 Theile α-Thionaphtol mit 3 Theilen Jodaethyl, 1 Theil Kalihydrat und 4 Theilen Alkohol digerirt und schliesslich auf 120—150° erhitzt. Es resultirt so ein Oel vom specifischen Gewicht $D_0 = 1.1198$; $D_{50} = 1.0797$; $D_{98.8} = 1.0419$, welches unter 15 mm bei 167—167.5° siedet und die erwartete Zusammensetzung besitzt.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{12}S$
C	76.20	76.60 pCt.
H	6.65	6.38 »
S	16.78	17.02 »

Acetylchlorid wirkt auf α-Thionaphtol beim Erwärmen gleicher Gewichtsmengen auf 50—90° ruhig unter Chlorwasserstoffentwicklung ein, indem sich die Reaction in etwa zwei Stunden vollendet. Man giesst das Product in kaltes Wasser, nimmt mit Aether auf und destillirt im Vacuum. Das unter 15 mm bei 188° übergehende Oel hat die Dichte $D_{50.1} = 1.1519$; $D_{98.8} = 1.1138$ und ist das reine **α-Thionaphtolacetat**, $C_{10}H_7 . S . C_2H_3O$.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{10}SO$
C	71.31	71.29 pCt.
H	5.29	4.95 »
S	15.85	15.84 »

Es wurde ferner noch die Benzoylverbindung dargestellt durch Erhitzen von α-Thionaphtol mit Benzoylchlorid auf 140—165°. Das erkaltete Product wurde aus Alkohol umkrystallisirt und schmolz dann bei 116—117°, also höher wie das weiter unten erwähnte isomere β-Derivat. Unter 15 mm siedet es unzersetzt bei 262° (Thermometer in Dampf bis 200°). Der Analyse zufolge liegt das **α-Thionaphtolbenzoat** $C_{10}H_7 . S . CO . C_6H_5$ vor.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{12}SO$
C	77.40	77.27 pCt.
H	4.82	4.54 »
S	12.11	12.12 »

Bei der trocknen Destillation des Bleisalzes unter stark vermindertem Druck liefert das α-Thionaphtol mit einer Ausbeute von etwa 50 pCt. (neben wenig Naphtalin und Thionaphtol) sehr leicht das **α-Naphtylsulfid**. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol beim Erkalten fast ganz in feinen, concentrich gruppirten Nadeln aus, die bei 110° schmelzen (Armstrong, diese Berichte VII, 407, giebt »circa 100« an). Der Siedepunkt liegt unter 15 mm scharf bei 289—290°.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{14}S$
C	83.99	83.91 pCt.
H	5.33	4.89 »

β-Thionaphtol, $C_{10}H_7 . SH$.

Die Darstellung der beiden Thionaphtole wurde in völlig gleicher Weise ausgeführt. Zur Gewinnung des β-Thionaphtols wurde das aus 20 Theilen trocknem β-naphtalinsulfosaurem Natrium und 18.5 Theilen Phosphorpentachlorid erhaltene rohe Sulfochlorid mit dem noch beigemengten Phosphoroxychlorid und Chlornatrium allmählich in eine kalt gehaltene Mischung von 40 Theilen Zinkstaub und 240 Theilen verdünnter Schwefelsäure (1 Theil Säure auf 3 Theile Wasser) eingetragen. Das auch hier sich zunächst ausscheidende pulverförmige Zwischenproduct geht beim langsam bis in die Nähe des Siedens gesteigerten Erhitzen der Mischung unter bisweilen ganz energischem Reactionsverlauf in das geschmolzen aufschwimmende β-Thionaphtol über. Letzteres verflüchtigt sich mit dem abdestillirenden Wasserdampf, entgegen einer älteren Angabe von anderer Seite, sehr merklich; mit 400 g Wasser destillirten unter obigen Umständen 6 g reines β-Thionaphtol über, welches sich schon im Kühlrohr in grosskrystallinischen Massen absetzte. Die Operation wurde bald nach dem Auftreten von Oeltropfen in den oberen Theilen des Apparates in der Regel unterbrochen, Wasser hinzugefügt, um das Erstarren der Salzlösung zu verhindern, filtrirt, ausgepresst und mit Aether extrahirt. Letzterer nimmt das Thionaphtol leicht und vollständig auf; nach Entfernung des Lösungsmittels erhält man dasselbe durch ein- oder zweimaliges Destilliren im Vacuum ohne weiteres rein. Es schmolz dann, wie auch nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist, constant bei 81° (ältere Angabe 75° für ein durch Spuren von Naphtalin verunreinigtes Präparat)[1].

In Alkohol und Aether ist es sehr leicht löslich, nur wenig in Wasser, dem es seinen eigenthümlichen schwachen Mercaptangeruch mittheilt. Unter 15 mm destillirt es bei 153.5°, unterscheidet sich also durch den Siedepunkt kaum von der isomeren α-Thioverbindung; bei gewöhnlichem Druck geht es bei 286° über (Thermometer in Dampf bis 140°), während β-Naphtol unter denselben Bedingungen nur 2° höher, bei 288°, kochte. Das β-Thionaphtol wurde in ganz derselben Weise wie die α-Verbindung mit Hülfe von Jodäthyl und alkoholischem Kali in den β-Thionaphtoläthyläther übergeführt. Derselbe bildet nach der Reinigung durch Destillation — unter 15 mm liegt der Siedepunkt bei 170.5° — eine nach dem Umkrystallisiren

[1]) Billeter, diese Berichte VIII, 463.

aus Weingeist bei 16° schmelzende Krystallmasse von der Zusammensetzung $C_{10}H_7 . S . C_2H_5$.

Die Elementaranalyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{12}S$
C	76.64	76.60 pCt.
H	6.69	6.38 »
S	16.68	17.02 »

Mit Acetylchlorid reagirt das β-Thionaphtol wesentlich leichter als sein Isomeres; beim Zusammenbringen gleicher Gewichtsmengen der beiden Körper tritt ohne äussere Wärmezufuhr die gewünschte Wechselwirkung ein, indem sich Salzsäuregas entwickelt und das Thionaphtol sich auflöst. Zur Vollendung der Reaction wurde jedoch noch auf 70—80° erwärmt. Beim Eingiessen des erkalteten Productes in Wasser schied sich das β-Thionaphtolacetat als fester Körper aus, der sofort und nach wiederholter Destillation bei 53.5° schmolz und unter 15 mm bei 191° siedete. Die Analyse bewies auch hier die Reinheit des Productes.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_7 . S . C_2H_3O$
C	71.42	71.29 pCt.
H	5.28	4.95 »
S	15.64	15.84 »

Benzoylchlorid und β-Thionaphtol wirken auf einander schon bei 80—90° unter starker Salzsäuregasentwicklung ein; beim Erwärmen bis auf 120° war die Reaction bald beendigt.

Aus dieser und der vorerwähnten Wahrnehmung über die Bildung der Acetylverbindung ergiebt sich, wenigstens für die Aetherbildung, die beträchtlich grössere Reactionsfähigkeit des β-Thionaphtols gegenüber der α-Verbindung; nach den Beobachtungen für α- und β-Naphtol ist bei deren Aetherificirung schon vor einiger Zeit dasselbe festgestellt worden. Das nach Vollendung der Reaction alsbald erstarrende β-Thionaphtolbenzoat $C_{10}H_7 . S . CO . C_6H_5$ wurde aus Alkohol umkrystallisirt und schmolz bei 108°; unter 15 mm siedet es unzersetzt bei 267°. (Thermometer in Dampf bis 200°.)

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{12}SO$
C	77.07	77.27 pCt.
H	4.99	4.54 »
S	12.30	12.12 »

Erhitzt man das Bleisalz des β-Thionaphtols unter 10 mm allmählich stärker und destillirt zuletzt ab, so geht neben etwas Naphtalin und Thionaphtol, in reichlicher Menge das β-Naphtylsulfid über. Auch in heissem Alkohol sehr schwer löslich, setzt es sich

daraus vollständig in glasglänzenden, dünnen Blättchen ab, die bei 151° schmelzen und unter 15 mm bei 295—296° unverändert destilliren. In Schwefelkohlenstoff ist das Sulfid, wie auch die isomere α-Verbindung, sehr leicht löslich.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{14}S$
C	83.94	83.91 pCt.
H	5.28	4.89 »

Ein Präparat von gleichem Schmelz- und Siedepunkt wird beim Erhitzen von β-Naphtyldisulfid mit Kupferpulver erhalten.

Heidelberg. Laboratorium des Prof. F. Krafft.

---

167. K. Buchka und Ch. Sprague: Ueber die angebliche Bildung von Pyridin aus Amidoazonaphtalin.

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

Während eine nicht unerhebliche Anzahl mehr oder weniger glatt verlaufender synthetischer Bildungsweisen von Pyridinderivaten in den letzten Jahren bekannt geworden ist, fehlt es noch immer an einer glatten Synthese des Pyridins selbst. Zwar wird eine Reihe von Reactionen in den Lehrbüchern aufgeführt, nach welchen das Pyridin synthetisch erhalten werden soll. Aber theils verlaufen diese Umsetzungen so wenig glatt, dass dieselben zur Darstellung des Pyridins oder als Beweise für die Constitution dieser Base nicht dienen können; theils sind diese Reactionen noch nicht einmal als völlig sicherstehend anzusehen.

Zu den ersteren Reactionen gehören die von W. Koenigs[1]) beobachtete Entstehung von Pyridin beim Ueberleiten von Aethylallylamin über Bleiglätte, die auf 400—500° erhitzt wurde; ferner die von Chapman und Smith[2]) aufgefundene Bildungsweise des Pyridins beim Erhitzen von Isoamylnitrat mit Phosphorsäureanhydrid, sowie die von Monari[3]) mitgetheilte Bildung des Pyridins beim Hindurchleiten von Ammoniak und von Alkoholdämpfen durch ein rothglühendes Eisenrohr.

Als weniger sicherstehend muss aber schon die von Ramsay[4]) beobachtete Bildung des Pyridins beim Hindurchleiten von Acetylen,

---

[1]) Diese Berichte (1879) XII, 2344.
[2]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 6, 329.
[3]) Rev. chim. med. farm. 2, 182 und Jahresber. 1884, 924.
[4]) Diese Berichte (1877) X, 736.

und Blausäure durch ein rothglühendes Rohr gelten, obwohl diese Synthese vom theoretischen Standpunkte aus wohl als möglich erscheinen kann. Indessen gelang es Ljubawin[1]) nicht, bei einer Wiederholung dieser Versuche die Entstehung von Pyridin nachzuweisen.

Eine ausserordentlich merkwürdige und vom theoretischen Standpunkte aus kaum zu erklärende Bildungsweise des Pyridins theilte aber endlich W. H. Perkin[2]) im Jahre 1866 mit: die Entstehung des Pyridins bei der Reduction des Amidoazonaphtalins. Auch diese Bildungsweise des Pyridins ist bisher unbeanstandet immer mit aufgeführt worden, obwohl sie im höchsten Grade auffallend erscheinen musste. Denn wenn auch das aus dem Amidoazonaphtalin bei der Reduction sich bildende Naphtylendiamin $C_{10}H_{10}N_2$ ein Polymeres des Pyridins C_5H_5N ist, so ist doch hierdurch in keiner Weise eine Erklärung für die Entstehung des Pyridins aus dem Amidoazonaphtalin gegeben, wie denn übrigens Perkin a. a. O. (S. 369) besonders auch hervorhebt, dass alle Versuche, das Naphtylendiamin in Pyridin überzuführen, vergeblich gewesen seien.

Wie Hr. P. Friedländer nun in diesen Berichten (1889) XXII, 589f. mittheilt, ist es ihm nicht möglich gewesen, bei einer Wiederholung der Perkin'schen Versuche Pyridin unter den Reductionsproducten des Amidoazonaphtalins nachzuweisen, obwohl er sich zum Nachweis des Pyridins der sehr scharfen Reaction mit Bromwasser bediente.

Zu dem gleichen Ergebnisse sind auch wir gelangt, als wir gelegentlich einer Durchsicht der verschiedenen Bildungsweisen des Pyridins die Versuche von W. H. Perkin wieder aufnahmen. Unsere Untersuchung war bereits abgeschlossen, als die Mittheilung von Hrn. P. Friedländer erschien, und mögen unsere Beobachtungen daher zur weiteren Bestätigung jener Untersuchung dienen.

Bei Ausführung unserer Versuche haben wir uns genau an die von Perkin gegebenen Vorschriften gehalten.

Das α-Amidoazonaphtalin wurde durch Vermischen einer Lösung von 2 Molekülen salzsaurem α-Naphtylamin mit einer Lösung von 1 Molekül Aetzkali und 1 Molekül Natriumnitrit bereitet. Das Amidoazonaphtalin wurde sodann in alkoholischer Lösung mit Zinnchlorür und Salzsäure reducirt, nach Entfernung des Alkohols das Zinn durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, und das entzinnte Filtrat so rasch als möglich zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde sodann in

[1]) Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. (1885), (1), 250ff.; und diese Berichte (1885) XVIII, Ref. 431.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 137, 359ff., vergl. auch Perkin und Church, ibid. 129, 144.

wenig Wasser unter Hinzufügen von etwas Salzsäure gelöst, und zum Krystallisiren hingestellt. Es schieden sich die salzsauren Salze des bei der Reduction entstandenen Naphtylamins und Naphtylendiamins aus, während kleine Mengen beider Basen, Ammoniak und event. das Pyridin in der Mutterlauge verblieben.

Die Mutterlauge wurde sodann mit Aetznatron destillirt, die flüchtigen Basen in verdünnter Salzsäure aufgefangen, und die salzsaure Lösung zur Trockne gebracht. Dem trocknen Rückstand wurde etwa entstandenes salzsaures Pyridin durch Auskochen mit Alkohol entzogen, und der Rückstand nach Beseitigung des Alkohols mit concentrirter rauchender Salpetersäure behandelt. Die etwa noch vorhandenen Naphtalinbasen wurden dabei völlig zerstört, während das Pyridin unverändert bleiben musste. Schliesslich wurde wieder alkalisch gemacht, nochmals mit Wasserdampf destillirt und das übergehende Destillat wiederum in Salzsäure aufgefangen; die Lösung zur Trockne gebracht und zum letzten Male mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol verdunstet, und die etwa zurückbleibenden Basen durch Platinchlorid in die Doppelsalze übergeführt. Bei genügender Concentration schieden sich goldgelbe octaëdrische kleine Krystalle aus, die indessen, wie die Analyse zweier hintereinander erhaltener Krystallisationen erwies, aus reinem Platinsalmiak bestanden.

I. 0.1340 g des Platindoppelsalzes ergaben nach dem Glühen 0.0590 g metallisches Platin = 44.03 pCt. Platin.

II. 0.1090 g des Platindoppelsalzes ergaben nach dem Glühen 0.0473 g metallisches Platin = 43.39 pCt. Platin.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $PtCl_4 . 2NH_4Cl$
Pt	44.03	43.39	43.91 pCt.

Pyridinplatinchlorid würde 34.31 pCt. Platin verlangen.

Aus der Mutterlauge waren weitere Krystallisationen nicht mehr zu erhalten.

Es ist also auch uns nicht gelungen, die Anwesenheit von Pyridin unter den Reductionsproducten des Amidoazonaphtalins nachzuweisen.

Auf Grund dieser Untersuchungen wie derjenigen von Hrn. P. Friedländer ist man daher wohl berechtigt, die auch theoretisch gar nicht zu erklärende Gewinnung des Pyridins aus dem Amidoazonaphtalin aus der Reihe der Bildungsweisen dieser Base zu streichen, und es bleibt nur auffallend, dass Perkin das von ihm erhaltene Pyridin nicht nur durch eine Analyse des Platindoppelsalzes nachwies (Gef. von Perkin 35.02 pCt. Platin, Ber. 34.31 pCt.), sondern dass er auch mittheilt, dieses Doppelsalz durch die sogenannte Anderson'sche Reaction in das Platinopyridinchlorid $(C_5H_5N)_2PtCl_4$

umgewandelt zu haben, dessen Zusammensetzung durch eine mehrfache Bestimmung des Gehaltes an Platin, Kohlenstoff und Wasserstoff festgestellt wurde[1]).

Wir sind nicht im Stande, eine Erklärung hierfür zu geben.

Göttingen, Universitätslaboratorium den 24. März 1889.

---

168. K. Buchka: Ueber die Darstellung von Metanitrotoluol.

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

Bei der Nitrirung des Toluols entsteht bekanntlich das Metanitrotoluol nur in sehr geringer Menge. Von Monnet, Reverdin und Nölting[2]) wurde zuerst die Anwesenheit der Metaverbindung im technisch gewonnenen Nitrotoluol durch Auffindung der Metanitrobenzoësäure unter den Oxydationsproducten desselben nachgewiesen. Die genannten Forscher schätzen die Menge der in dem Oxydationsgemisch enthaltenen Metanitrobenzoësäure auf 1 oder höchstens 2 pCt. der Gesammtausbeute. Später gelang es Nölting und O. N. Witt[3]) das Metanitrotoluol aus dem flüssigen Nebenproducte von der Gewinnung des 1.2.4-Dinitrotoluols zu isoliren. Das Metanitrotoluol wird nur schwierig höher nitrirt, und daher reichert es sich bei der weiteren Nitrirung des rohen Nitrotoluols in den flüssigen Nebenproducten an. Indessen beträgt die Menge dieser flüssigen Nebenproducte nach Angabe der genannten Autoren nur etwa 7 pCt. der Gesammtausbeute, und hiervon entfallen zusammen etwa 40 pCt. zu gleichen Theilen auf Para- und Metanitrotoluol. Die Menge des bei der Nitrirung des Toluols entstehenden Metanitrotoluols ist mithin eine nur verschwindend kleine. Dasselbe ist deswegen bisher auch technisch aus dem Toluol nicht gewonnen worden, und man ist zu seiner Darstellung auf die von Beilstein und Kuhlberg[4]) aufgefundene Methode: Zersetzung des Metanitroparatoluidins mit Hülfe der Diazoreaction angewiesen.

---

[1]) Die von Perkin ausgeführte Analyse ergab nämlich:

	Gefunden				Ber. für $(C_5H_5N)_2PtCl_4$
C	23.94	24.01	—	—	24.25 pCt.
H	2.18	2.23	—	—	2.02 »
Pt	—	—	39.37	39.49	39.37 »

[2]) Diese Berichte (1879) XII, 443.

[3]) ibid. (1885) XVIII, 1336; vgl. auch Wurster und Riedel, diese Berichte (1879) XII, 1797.

[4]) Ann. Chem. Pharm. 155, 24.

Indessen stösst man bei Ausführung dieser Reaction auf einige Schwierigkeiten. Nach den Angaben der genannten Autoren soll das Nitrotoluidin mit concentrirter Salpetersäure übergossen, salpetrige Säure in den Brei eingeleitet, die erhaltene Diazoverbindung durch Behandeln mit Schwefelsäure in das Sulfat übergeführt, und dieses endlich durch Kochen mit Alkohol zerlegt werden. Es werden aber so nach den vorliegenden Angaben, die durch F. Lorenz[1]) bestätigt wurden, nur 50 pCt. der theoretisch berechneten Ausbeute gewonnen. Deswegen lösten A. Goldschmidt[2]) und Barsilowsky[3]) bei Wiederholung dieser Versuche das Nitrotoluidin in Alkohol, leiteten salpetrige Säure in die Lösung ein und führten durch Erwärmen die Umsetzung zu Ende. Die Ausbeute an Metanitrotoluol betrug nach den Angaben von Goldschmidt hierbei etwa 60 pCt., während Skraup[4]), welcher den gleichen Weg einschlug, sogar 67 pCt. der theoretisch berechneten Ausbeute erhielt. Endlich verfuhren Ehrlich[5]) und Neubeck[6]) so, dass sie das Nitrotoluidin in alkoholischer Lösung mit Aethylnitrit behandelten (der Letztere in Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure); genauere Angaben über die erhaltene Ausbeute haben die genannten Autoren indessen nicht gemacht.

Wenn nun auch bei Befolgung der zuletzt angeführten Methoden bessere Ergebnisse als nach den ursprünglichen Beilstein-Kuhlberg'schen Versuchsbedingungen erzielt werden, so ist doch das Metanitrotoluol und das aus ihm durch Reduction zu erhaltende Metatoluidin noch immer schwer zugänglich geblieben.

Als es mir nun vor einiger Zeit daran lag, völlig reines Metatoluidin darzustellen, war ich darauf angewiesen, entweder zunächst Metanitrotoluol in grösseren Mengen zu bereiten, oder den von O. Widman[7]) empfohlenen Weg zur Gewinnung von Metatoluidin einzuschlagen, d. h. Metanitrobenzaldehyd durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Metanitrobenzalchlorid überzuführen, und dieses durch Reduction in Metatoluidin umzuwandeln. Die Brauchbarkeit dieser Methode war kurze Zeit nach ihrer Veröffentlichung zwar von

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 172, 177.

[2]) Diese Berichte (1878) XI, 1625; vgl. auch Cosack, ibid. (1880), XIII, 1089; sowie Weith und Landolt, ibid. (1875) VIII, 718.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 207, 114.

[4]) Wiener Monatsh. III, 382.

[5]) Diese Berichte (1882) XV, 2009.

[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie (1887) I, 658.

[7]) Diese Berichte (1880) XIII, 676; Bull. soc. chim. 36, 216; diese Berichte (1881) XIV, R. 2583.

Vienne und Steiner [1]) angezweifelt worden, Ehrlich [2]) theilte aber bei einer Wiederholung der Widman'schen Versuche mit, dass diese Methode zur Gewinnung von Metatoluidin derjenigen von Beilstein und Kuhlberg zum mindesten nicht nachstehe. Das Widman'sche Verfahren leidet indessen, abgesehen von der Unbequemlichkeit des Arbeitens mit Phosphorpentachlorid, an dem von dem genannten Autor selbst hervorgehobenen Uebelstand, dass die vollständige Reduction des Metanitrobenzalchlorids zum Toluidin nur langsam vor sich geht und dass sich bisweilen hierbei ein chlorhaltiges Nebenproduct bildet, ebenso wie auch die völlige Reduction des Paranitrobenzylchlorids zu Paratoluidin nur schwierig sich vollzieht [3]).

Aus diesen Gründen erschien es mir zweckmässiger, auf die Beilstein-Kuhlberg'sche Methode zurückzugreifen, aber, wenn möglich, bei Wiederholung dieser Versuche durch Abänderung der Versuchsbedingungen eine günstigere Ausbeute zu erzielen. Dies gelingt nun in der That auch auf folgende Weise [4]).

Reines bei 116° schmelzendes Metanitroparatoluidin, das in bekannter Weise dargestellt [5]), wird in einem geräumigen, mit Steigrohr und Tropftrichter versehenen Kolben mit der dreifachen Menge Alkohol — es ist nicht nöthig, völlig wasserfreien Alkohol zu verwenden — und ungefähr der gleichen Menge concentrirter Salzsäure oder besser Schwefelsäure übergossen. Sobald die entstandene Lösung sich wieder abgekühlt hat, lässt man, unbekümmert darum, ob ein Theil des in Lösung gegangenen Nitrotoluidins beim Erkalten sich wieder ausgeschieden hat, langsam tropfenweise eine möglichst gesättigte Lösung von Natriumnitrit (etwas mehr als die theoretisch berechnete Menge) hinzufliessen. Die Umsetzung beginnt langsam, die Lösung nimmt allmählich eine dunkelkirschrothe Färbung an und Aldehydgeruch macht sich deutlich bemerkbar. Man überlässt, sobald alles Natriumnitrit eingetragen ist, die Lösung einige Zeit sich selbst, und führt sodann die Umsetzung durch anfangs vorsichtiges Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende. Sobald die Stickstoffentwickelung beendet ist, und die Flüssigkeit eine dunkelbraune Farbe angenommen hat, wird der Alkohol aus dem Wasserbade abdestillirt, und schliesslich das entstandene Metanitrotoluol mit Wasserdampf übergetrieben. Das erhaltene Product ist bereits völlig rein und erstarrt bei guter Kühlung bisweilen schon im Kühlrohr.

---

[1]) Bull. soc. chim. 35, 428, und diese Berichte (1881) XIV, Ref. 1403.

[2]) Diese Berichte (1882) XV, 2010; vgl. auch Harz, diese Berichte (1885) XVIII, 3397.

[3]) vgl. Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrication 15.

[4]) Eine vorläufige Mittheilung siehe Chem. Ztg. (1888) XII, No. 55, 912.

[5]) vgl. Gattermann, diese Berichte (1885) XVIII, 1482.

Die Destillation wird so lange fortgesetzt, als noch Oeltropfen mit den Wasserdämpfen sich verflüchtigen. Sollte ein Theil des Nitrotoluidins unverändert geblieben sein, so beginnt dieses zuletzt gleichfalls mit den Wasserdämpfen überzugehen. Es ist zweckmässig, dann die Destillation zu unterbrechen.

Das übergegangene Oel wird darauf abgehoben, das wässrige Destillat, um Verlusten vorzubeugen, mit Aether durchgeschüttelt und der Aether abdestillirt. Das erhaltene Nitrotoluol kann schliesslich mit Calciumchlorid getrocknet und nochmals für sich destillirt werden. Indessen ist das gewonnene hellgelbe Rohproduct, das bei niederer Temperatur stets völlig erstarrt, für die weitere Verarbeitung bereits genügend rein, so dass die immerhin mit kleinen Verlusten verbundene nochmalige Destillation des Nitrotoluols unterbleiben kann.

In dem Destillationsrückstande findet sich ein mit Wasserdämpfen nicht flüchtiger harzartiger, braungefärbter Körper, aus welchem es bisher nicht hat gelingen wollen, einheitliche krystallisirte Verbindungen zu gewinnen. Es ist nicht möglich, die Bildung dieses unangenehmen Nebenproductes gänzlich zu vermeiden; es bildet sich aber um so weniger davon, je vorsichtiger die ganze Umsetzung geleitet wird.

Die Ausbeute an Metanitrotoluol ist nach dem beschriebenen Verfahren eine recht gute. So wurden z. B. erhalten:

aus 7g	Metanitroparatoluidin	5g	Metanitrotoluol	= 79	pCt.	der	Theorie
» 10g	»	6g	»	= 66	»	»	»
» 50g	»	33g	»	= 73	»	»	»
» 100g	»	65g	»	= 72	»	»	»
» 100g	»	76g	»	= 84	»	»	»

u. s. w.

Einmal wurden sogar 90 pCt. der theoretischen Ausbeute an Metanitrotoluol gewonnen. Das so erhaltene Metanitrotoluol ging vollständig zwischen 228 und 231° über und erstarrte, wie schon erwähnt, bei niederer Temperatur völlig, um bei + 16° wieder zu schmelzen. Diese Umstände zeigen, dass jedenfalls bei dieser Umsetzung der Metanitroparakresoläthyläther, $C_6H_3 . CH_3 . NO_2 . OC_2H_5$, nicht entstanden ist, welcher nach E. Kayser[1]) und Staedel[2]) eine zwischen 275 und 285° unter theilweiser Zersetzung siedende, auch bei niederer Temperatur nicht erstarrende Flüssigkeit bildet.

Es verläuft mithin in diesem Falle die Zersetzung des Diazonitrotoluols durch den Alkohol ausschliesslich in der Weise, dass die ursprünglich vorhandene Amidogruppe durch Wasserstoff ersetzt wird, während die in anderen Fällen beobachtete Bildung eines Phenoläthers hier nicht erfolgt.

---

[1]) Diese Berichte (1882) XV, 1134.

[2]) Ann. Chem. Pharm 217, 54.

Nachdem wir bei Innehaltung der vorstehend mitgetheilten Versuchsbedingungen eine immerhin günstigere Ausbeute an Metanitrotoluol gewonnen hatten, als dies auf den sonst üblichen, oben angeführten Wegen möglich war, wurde auch noch versucht, ob in gleicher Weise sich vielleicht allgemein eine bequeme und glatte Ersetzung der Amidogruppe durch Wasserstoff würde ermöglichen lassen. Dies ist indessen anscheinend nicht der Fall. Beim Anilin und seinen Homologen tritt bei gleicher Behandlung eine glatte Umsetzung ein; ebenso konnten aus dem α-Naphtylamin nur kleine Mengen von Naphtalin gewonnen werden, während die Nitraniline bis zu 31 pCt. der Theorie Nitrobenzol lieferten. Es wird sich dieses Verfahren in den Fällen daher vielleicht als zweckmässig erweisen, in denen es sich darum handelt, in einem schwerer löslichen und nur noch schwach basischen, substituirtem aromatischen Amin, dessen Diazotirung weniger leicht verläuft, die Amidogruppe durch Wasserstoff zu ersetzen.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass ich, bevor sich die mitgetheilte kleine Abänderung der Beilstein-Kuhlberg'schen Methode als practisch erwies, auch Versuche anstellte, ob nicht nach der zuerst von Merz und Effront[1]) mitgetheilten Methode, durch Einwirkung von Zinnchlorür auf die Diazoverbindung des Nitrotoluidins, eine glatte Ersetzung der Amidogruppe durch Wasserstoff möglich sei. Zu dem Zwecke liess ich zunächst zu einer Lösung von Metanitroparatoluidin in Salzsäure unter guter Eiskühlung eine Natriumnitritlösung, und nach beendigter Diazotirung unter weiterer guter Kühlung eine Zinnsalzlösung langsam hinzufliessen. Es trat eine sehr lebhafte Umsetzung ein; aber die Ausbeute an Nitrotoluidin war eine sehr geringe, so dass ich davon Abstand nahm, diesen Weg weiter zu verfolgen; und ich muss es dahingestellt sein lassen, ob vielleicht nach der neuerdings von Friedländer[2]) mitgetheilten Methode die Umsetzung der aus dem Nitrotoluidin erhaltenen Diazoverbindung durch Zinnchlorür in alkalischer Lösung glatter verlaufen wird, als dies in saurer Lösung der Fall war.

Bei den vorstehend beschriebenen Versuchen bin ich zum Theil durch Hrn. stud. F. Schachtebeck auf das eifrigste unterstützt worden, und spreche ich demselben hiermit meinen besten Dank dafür aus.

Göttingen, Universitätslaboratorium, den 24. März 1889.

---

[1]) Diese Berichte (1884) XVII, 420 u. ibid. 2329.
[2]) Diese Berichte (1889) XXII, 587.

169. K. Buchka und F. Schachtebeck: Ueber die Reductionsproducte des Metanitrotoluols.

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

Von den drei isomeren Nitrotoluolen besitzt zur Zeit die Metaverbindung keinerlei technische Bedeutung. Es hat dies zum Theil wohl seinen Grund in der schwierigen Beschaffung des Metanitrotoluols; andererseits ist aber auch durch verschiedene Untersuchungen erwiesen worden, dass dem aus dem Metanitrotoluol gewonnenen Metatoluidin nur geringe farbstoffbildende Eigenschaften innewohnen. So stellten Monnet, Reverdin und Nölting[1]) fest, dass das Metatoluidin bei der Fuchsinbildung nur eine ungünstige Rolle spiele, und zu einem ähnlichen Ergebniss gelangten auch Rosenstiehl und Gerber[2]).

Ferner untersuchte Stricker einige von dem Metatolidin (aus Metanitrotoluol) sich ableitende Azofarbstoffe, welche kein hervorragendes Färbevermögen zu besitzen scheinen[3]).

Es sind daher auch verhältnissmässig nur wenig Abkömmlinge des Metanitrotoluols sowie des Metatoluidins bisher untersucht worden, während die entsprechenden Derivate des Ortho- und Paranitrotoluols besser bekannt sind.

Nachdem es uns nun gelungen war, eine befriedigendere Ausbeute bei der Darstellung des Metanitrotoluols zu erzielen (siehe die vorige Abhandlung), haben wir begonnen, eine Reihe von Abkömmlingen dieser Verbindung sowie des Metatoluidins zu untersuchen, um zur Ausfüllung der in dieser Hinsicht noch vorhandenen Lücken beizutragen.

In erster Linie zogen wir die Reductionsproducte des Metanitrotoluols in den Kreis unserer Untersuchungen. Während die von dem Ortho- und Paranitrotoluol sich ableitenden Azoxy-, Azo- und Hydrazoverbindungen, sowie die aus den letzteren durch moleculare Umlagerung entstehenden Tolidine, z. Th. in neuester Zeit erst, mehr oder weniger eingehend untersucht worden sind, liegen über die entsprechenden Derivate des Metanitrotoluols nur wenige Angaben vor, oder sind dieselben überhaupt noch nicht in reinem Zustande bisher dargestellt worden. Indessen lassen sich diese Verbindungen leicht nach den allgemein gültigen Umsetzungen aus dem Metanitrotoluol gewinnen.

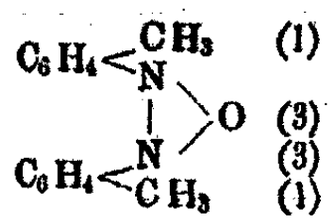
---

[1]) Diese Berichte XII, 445.

[2]) Compt. rend. 95, 238, und diese Berichte XV, Ref. 2367.

[3]) Siehe Stricker's Dissertation: Sur les Azo- et Hydrazo-Xylols, Mulhouse 1887, und diese Berichte XXI, 3146.

1. Metaazoxytoluol



Zur Darstellung dieser Verbindung werden 10 g Metanitrotoluol mit einer Lösung von 10 g Aetznatron in 90 g Methylalkohol ungefähr 6 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt; der Alkohol wird sodann abdestillirt und unverändertes Nitrotoluol mit Wasserdampf übergetrieben. Das hinterbleibende Oel wird darauf mit Aether ausgeschüttelt und erstarrt nach dem Verdunsten des Aethers bei niederer Temperatur krystallinisch. Aus Aether mehrmals umkrystallisirt wird das Metaazoxytoluol in hellgelben durchscheinenden Nadeln vom Schmelzpunkt 37—39° erhalten, die bei stärkerem Erhitzen sich zersetzen. Dieselben sind in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ligroïn, Benzol leicht löslich. Die Analyse ergab Folgendes:

I. 0.2542 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0.6913 g Kohlensäure = 0.188536 g Kohlenstoff; und 0.1448 g Wasser = 0.016088 g Wasserstoff.

II. 0.3022 g Substanz gaben bei 20° und 753 mm Druck 32.46 cc feuchten Stickstoff = 0.0367869 g Stickstoff

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2O$
C	74.16	—	74.29 pCt.
H	6.32	—	6.20 «
N	—	12.17	12.42 «

In diesen Berichten XXII, 40 theilen die Herren Janovsky und Reimann mit, dass sie bei der Reduction des Paranitrotoluols mit Zinkstaub und wässriger Natronlauge zwei isomere Azoxytoluole, $C_{14}H_{14}N_2O$, die α-Verbindung vom Schmelzpunkt 70°, die β-Verbindung vom Schmelzpunkt 75°, erhalten haben. Die Isomerie dieser beiden Verbindungen ist bisher noch nicht aufgeklärt. Wenn bei dieser Reduction des Paranitrotoluols, wie die genannten Forscher als möglich hervorheben, eine theilweise moleculare Umlagerung stattgefunden hat, und hierdurch die Isomerie dieser beiden Azoxytoluole zu erklären ist; so sind damit vier von den sechs nach unseren heutigen theoretischen Anschauungen möglichen Azoxytoluolen bekannt: das o-Azoxytoluol von Petriew (Schmelzpunkt 59°); das erwähnte α- und β-Azoxytoluol aus Paranitrotoluol, sowie das von uns aus dem Metanitrotoluol erhaltene, soeben beschriebene Metaazoxytoluol vom Schmelzpunkt 37—39°. Durch diesen niedrigen Schmelzpunkt unterscheidet sich unser Azoxytoluol wesentlich von den andern isomeren Verbindungen.

Metaazotoluol $C_6H_4<\begin{matrix}CH_3 & (1)\\ N & (3)\end{matrix}$
$C_6H_4<\begin{matrix}N & (3)\\ CH_3 & (1)\end{matrix}$

Das Metaazotoluol ist zuerst von Barsilowsky[1]) dargestellt worden, durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die alkoholische Lösung des Metanitrotoluols, oder besser durch Erhitzen des Metanitrotoluols mit Zinkstaub und alkoholischem Kali. In gleicher Weise wurde es auch von A. Goldschmidt[2]) gewonnen. Wir haben dasselbe zunächst erhalten durch Destillation des Metaazotoluols mit Eisenfeile. Es destillirte dabei eine dunkelrothe Flüssigkeit über, welche beim Erkalten in schönen rothen, tafelförmigen Krystallen erstarrte — Schmelzpunkt 54—55°. (Nach Goldschmidt schmilzt das Metaazotoluol bei 51°, nach Barsilowsky bei 54°.) Zur Darstellung des Metaazotoluols in grösseren Mengen eignet sich indessen diese Darstellungsweise nicht, sondern erhitzt man dann besser, wie dies von Barsilowsky und von Goldschmidt geschehen, das Metanitrotoluol mit alkoholischer Natronlauge und Zinkstaub. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, zeigt das so dargestellte Metaazotoluol gleichfalls den Schmelzpunkt 54—55°.

Die Analyse ergab:

0.2153 g Substanz gaben bei 11° und 749 mm Druck 24.7 ccm feuchten Stickstoff = 0.0290225 g Stickstoff.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2$
N	13.48	13.37 pCt.

Es ist auffallend, dass das Metaazotoluol nahezu den gleichen Schmelzpunkt wie das Orthoazotoluol (Schmelzpunkt 55°[3]) zeigt.

Dinitrometaazotoluol $C_{14}H_{12}N_2(NO_2)_2$

Das Metaazotoluol wird durch Eintragen in die vierfache Menge rauchender Salpetersäure (spec. Gew. 1.45) bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur in ein Dinitroazotoluol übergeführt, das nach kurzer Zeit aus der Salpetersäure in kleinen Krystallen sich ausscheidet. Dieselben werden durch scharfes Absaugen möglichst von der Salpetersäure befreit, und durch Umkrystallisiren aus Eisessig in Form rother verfilzter Nädelchen gewonnen. Schmelzpunkt 192—193°.

Die Analyse ergab folgendes:

I. 0.2785 g Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0.5679 g Kohlensäure = 0.1548818 g Kohlenstoff; und 0.1053 g Wasser = 0.0117 g Wasserstoff.

---

[1]) Diese Berichte X, 2097 und Ann. Chem. Pharm. 207, 114 ff.

[2]) Diese Berichte XI, 1625.

[3]) Hoogewerff und van Dorp, diese Berichte XI, 1203, G. Schultz, diese Berichte XVII, 467.

f II. 0.1745 g Substanz gaben bei 13.5° und 744 mm Druck 28.2 ccm feuchten Stickstoff = 0.0325457 g Stickstoff.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{14}H_{12}N_4O_4$
C	55.61	—	55.83 pCt.
H	4.21	—	4.00 »
N	—	18.65	18.71 »

Wie es scheint, entsteht bei der Behandlung des Metaazotoluols mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte ein Mononitrometaazotoluol. Dasselbe wurde durch Wasser ausgefällt und aus Eisessig umkrystallisirt, in welchem die erhaltene Verbindung leichter löslich zu sein scheint, als das Dinitrometaazotoluol. Es wurden so schöne, grosse Krystalle gewonnen, die bei 192—195° schmolzen. Es ist auffallend, dass der Schmelzpunkt dieser Mononitroverbindung nahezu mit demjenigen des Dinitrometaazotoluols übereinstimmt. Indessen ergab die Analyse folgendes:

I. 0.2748 g Substanz gaben bei 5° und 730 mm Druck 39.5 ccm feuchten Stickstoff = 0.0464007 g Stickstoff.

II. 0.1995 g Substanz gaben bei 6° und 746 mm 28.5 ccm feuchten Stickstoff = 0.0340746 g Stickstoff.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3O_2$
N	16.88	17.08	16.51 pCt.

Die Untersuchung dieser Verbindung wird noch fortgesetzt.

3. Metatolidin $\begin{matrix} CH_3\,C_6H_3\,.\,NH_2 \\ CH_3\,C_6H_3\,.\,NH_2 \end{matrix}$

Aus dem Metaazotoluol erhielt Goldschmidt[1]) beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoholisch-ammoniakalische Lösung Metahydrazotoluol, das er als einen krystallinischen, sich leicht an der Luft zu Azotoluol wieder oxydirenden Körper beschreibt. Diese leichte Oxydirbarkeit hebt auch Barsilowsky[2]) hervor, dem es indess nicht gelang, die Hydrazoverbindung in festem Zustande zu erhalten. Nach den Angaben beider Autoren wird das Metahydrazotoluol durch Säuren schon bei gewöhnlicher Temperatur in das isomere Tolidin umgewandelt, von welchem Goldschmidt nur das Sulfat analysirte. Die von ihm aus diesem Salze durch Ammoniak freigemachte Base wurde in Form von Oeltröpfchen erhalten, die erst bei niederer Temperatur erstarrten; dieselbe wurde jedoch nicht weiter untersucht. Seit jener Zeit ist das Metatolidin nicht wieder Gegenstand einer Untersuchung gewesen; nur Stricker erwähnt in seiner

[1]) Diese Berichte XI, 1625.
[2]) Ann. 207, 114 ff.

Dissertation [1]) das Färbevermögen der aus dem Metatolidin einerseits und der Naphtionsäure, bezw. der α-Naphtol-α-sulfosäure und β-Naphtoldisulfosäure R andererseits erhaltenen Azofarbstoffe, ohne auf die Darstellung und die Eigenschaften des Metatolidins näher einzugehen. Wir haben daher auch diese Base und einige ihrer Abkömmlinge in den Kreis unserer Untersuchungen hineingezogen.

In Rücksicht auf die vorliegenden Angaben über die Unbeständigkeit des Metahydrazotoluols, die übrigens auch durch unsere Versuche bestätigt wurden, sahen wir davon ab, die Hydrazoverbindung zunächst zu isoliren, und verarbeiteten wir vielmehr das Metaazotoluol bezw. das Metanitrotoluol unmittelbar auf Metatolidin und zwar in folgender Weise.

Wenn man zur Darstellung des Tolidins von dem Metanitrotoluol selbst ausgehen will, so muss das letztere in alkoholischer Lösung längere Zeit mit Natronlauge und Zinkstaub gekocht werden. Die anfangs rothbraune Farbe der Flüssigkeit geht dabei allmählich in orangegelb über.

Nach längerem Erhitzen wird die Lösung schnell filtrirt, mit Salzsäure angesäuert, und die Lösung, wenn nöthig, eingedampft. Bei genügender Concentration scheidet sich aus derselben das Chlorzinkdoppelsalz des Metatolidins krystallinisch aus.

Indessen ist bei Befolgung dieses Weges ein sehr langes Erhitzen nothwendig, damit die Reduction vollständig bis zur Bildung von Hydrazotoluol vorschreitet; auch findet beim Filtriren der alkalischen Lösung leicht wieder eine Oxydation des Hydrazotoluols statt. Deswegen lässt man die Reduction des Metanitrotoluols zweckmässig zunächst nur unter den oben angegebenen Bedingungen bis zur Bildung des Metaazotoluols gehen, verdunstet nach mehrstündigem Erhitzen des Nitrotoluols mit alkoholischer Natronlauge und Zinkstaub den Alkohol auf dem Wasserbade, behandelt den hinterbleibenden, in der Regel beim Erkalten völlig erstarrenden Rückstand zur Entfernung des Zinks mit verdünnter Salzsäure in der Kälte, und löst das abfiltrirte und durch Auswaschen gereinigte Metaazotoluol in alkoholischem Ammoniak. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung wird die Reduction bewirkt. Dieses Einleiten wird, sobald alles Azotoluol umgewandelt ist, unterbrochen, und die alkoholische Lösung sofort mit Salzsäure angesäuert. Nach dem Verdunsten des Alkohols wird der ausgeschiedene Schwefel abfiltrirt und die Lösung bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft.

---

[1]) Sur les Azo- et Hydrazo-Xylols; Dissertation présentée à la Faculté des sciences de l'Université de Bâle, Mulhouse 1887 und diese Berichte XXI, 3146.

Es scheidet sich dann das salzsaure Tolidin in prachtvollen glänzenden Blättchen aus, die an der Luft allmählich sich bläulich färben.

Die Analyse ergab folgendes:

0.1893 g Substanz gaben 0.1888 g Chlorsilber = 0.04669 g Chlor.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{16}N_2 . 2HCl$
Cl	24.66	24.88 pCt.

Schwefelsaures Tolidin $C_{14}H_{16}N_2 . H_2SO_4$

Aus dem salzsauren Tolidin wurde durch Versetzen der wässrigen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure das Sulfat erhalten, das aus der wässrigen Lösung in Uebereinstimmung mit Goldschmidt's Angaben in schönen glänzenden Blättchen sich ausschied.

Die Analyse ergab folgendes:

0.2055 g Substanz gaben mit Baryumchlorid gefällt. 0.155 g Baryumsulfat = 0.0651639 g Schwefelsäure.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{16}N_2 . H_2SO_4$
H_2SO_4	31.70	31.61 pCt.

Um die freie Base zu gewinnen, wurde die wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit Ammoniak versetzt. Es schied sich dabei ein hellbraunes, in heissem Wasser lösliches Oel aus, das erst nach mehrtägigem Stehen bei niederer Temperatur krystallinisch erstarrte. Die erhaltenen Krystalle schmolzen bei 108—109°. Nach den Angaben von Goldschmidt liegt der Schmelzpunkt des Tolidins sehr niedrig, genauere Angaben fehlen aber darüber. Leider reichte die vorhandene Substanz zu einer Analyse nicht mehr aus. Die Entstehungsweise aber und die Analysen der Salze ergaben, dass die bei 108—109° schmelzende Verbindung das freie Tolidin war.

Die wässrigen Lösungen der Salze des Metatolidins werden schon beim Erhitzen für sich, sowie auf Zusatz von Eisenchlorid violettroth gefärbt.

Um das Metatolidin noch weiter zu charakterisiren, wurde auch das Diacetylmetatolidin $\left\{\begin{array}{l} CH_3 . C_6H_3 . NH . COCH_3 \\ \quad\quad | \\ CH_3 . C_6H_3 . NH . COCH_3 \end{array}\right.$ dargestellt, durch Behandeln der mittelst Aetherausschüttelung aus der alkalischen Lösung gewonnenen freien Base mit Essigsäureanhydrid. Die Acetylverbindung bildet hellgelbe Krystalle, die bei 274—275° schmelzen.

Die Analyse ergab:

0.1591 g Substanz gaben bei 3°.5 und 751 mm Druck 12.5 ccm feuchten Stickstoff = 0.0152725 g Stickstoff.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{20}N_2O_2$
N	9.59	9.48 pCt.

4. Metatoluidin $C_6H_4 < {CH_3\ (1) \atop NH_2\ (3)}$

Schliesslich haben wir auch noch das Endproduct der Reduction des Metanitrotoluols: das Metatoluidin dargestellt und einige bisher noch nicht bekannte Abkömmlinge des Letzteren untersucht.

In Bezug auf die Gewinnung des Metatoluidins aus dem Metanitrotoluol liegen z. Th. nicht ganz übereinstimmende Angaben vor. Nach den Untersuchungen von Neville und Winther[1]) soll leicht bei der Reduction des Metanitrotoluols mit Zinn und Salzsäure ein gechlortes Toluidin sich bilden; und empfehlen die genannten Autoren deswegen, diese Reduction entweder mittelst Eisen und Essigsäure oder durch Zinn und sehr verdünnte Salzsäure vorzunehmen. Cosack[2]) empfiehlt an Stelle dessen die Reduction durch Zinnchlorür und Salzsäure zu bewirken. Hiergegen wendet Ehrlich[3]) aber ein, dass dann trotz stundenlangen Erhitzens die Reduction keine vollständige sei, während er bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure die Entstehung gechlorter Basen nicht beobachtet habe. Wir haben nun gefunden, dass bei vorsichtig geleiteter Umsetzung die Reduction des Nitrotoluols gleich gut durch Zinn und Salzsäure, wie durch Zinnchlorür und Salzsäure ausgeführt werden kann, und dass auch im letzteren Falle die Reduction eine vollständige ist. Das erhaltene Metatoluidin wurde nach beendigter Reduction aus der alkalisch gemachten Lösung mit Wasserdampf abdestillirt und mit Aether ausgeschüttelt.

Das erhaltene Metatoluidin siedete bei 199—202°. Nach Beilstein und Kuhlberg[4]) soll das Metatoluidin bei 197° sieden, während F. Lorenz[5]) fand, dass die Temperatur zuletzt auf 205° stieg und Merz und Müller[6]) beobachteten, dass das Metatoluidin bei 202—205° siedet.

Die Reinheit des Metatoluidins wurde übrigens durch die Ueberführung in die Acetylverbindung (Schmelzpunkt 65°) festgestellt.

Aus dem Metatoluidin wurden die folgenden Verbindungen dargestellt.

Phenyl-Meta-Tolylharnstoff $CO < {NHC_6H_5 \atop NHC_7H_7}$

Phenylisocyanat und Metatoluidin wirken in ätherischer Lösung sehr heftig auf einander ein. Der nach beendigter Umsetzung hinter-

---

[1]) Diese Berichte XIII, 963.
[2]) Diese Berichte XIII, 1089.
[3]) Diese Berichte XV, 2010.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 156, 83.
[5]) Ann. Chem. Pharm. 172, 180.
[6]) Diese Berichte XX, 538.

bleibende gelbliche Krystallbrei wird durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt, und der Phenyl-*m*-Tolylharnstoff so in schönen farblosen Nadeln gewonnen. Schmelzpunkt 165°.

Die Analyse ergab:

I. 0.2375 g Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0.6457 g Kohlensäure = 0.1761 g Kohlenstoff; und 0.1296 g Wasser = 0.0144 g Wasserstoff.

II. 0.2416 g Substanz gaben bei 23° und 751 mm Druck 27.5 ccm feuchten Stickstoff = 0.0306185 g Stickstoff.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2O$
C	74.14	—	74.29 pCt.
H	6.03	—	6.20 »
N	—	12.67	12.42 »

Metatolylhydrazin $C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\ (1)\\ NH.NH_2\ (3)\end{matrix}$

Dasselbe wurde nach der Methode von V. Meyer und Lecco[1]) aus dem Metatoluidin gewonnen, und bildet, aus dem salzsauren Salz ausgeschieden, ein hellbraunes Oel, das bisher nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Siedepunkt 240—244°. Wirkt reducirend auf Fehling'sche Lösung.

Das salzsaure Salz, $CH_3.C_6H_4.NH.NH_2.HCl$, bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche, farblose Nadeln. Die Analyse ergab Folgendes:

0.2500 g Substanz gaben 0,2240 g Chlorsilber = 0.05539 g Chlor.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{10}N_2.HCl$
Cl	22.15	22.36 pCt.

Metacyantoluol $C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\ (1)\\ CN\ (3)\end{matrix}$

Das Metacyantoluol oder Metatolunitril ist bereits früher von Weith und Landolt[2]) durch Entschwefelung des Metatolylsenföles, $CH_3.C_6H_4.NCS$, beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 200—230° erhalten, aber nicht näher untersucht worden. Wir haben dasselbe aus Metatoluidin nach der Methode von Sandmeyer[3]) durch Diazotirung und Behandeln mit Kupfercyanür dargestellt. Dabei werden zweckmässig die von Cahn[4]) und von Schubart[5]) für die Darstellung des Ortho- bezw. Paracyantoluols empfohlenen Maassregeln — Ver-

[1]) Diese Berichte XVI, 2976.
[2]) Diese Berichte VIII, 720.
[3]) Diese Berichte XVII, 2653.
[4]) Diese Berichte XIX, 756.
[5]) Diese Berichte XIX, 1487.

wendung des anderthalbfachen der berechneten Menge an Kupfercyanür und Vermischen der Kupfervitriollösung mit der Cyankaliumlösung bei gewöhnlicher Temperatur — beobachtet.

Das Metacyantoluol wird so als eine dem Benzonitril ähnliche Flüssigkeit gewonnen. Siedepunkt 208—210°. [1])

Die Analyse ergab:

0.2756 g Substanz gaben bei 7° und 732 mm Druck 29.5 ccm feuchten Sticktoff = 0.034456 g Stickstoff.

	Gefunden	Ber. für C_8H_7N
N	12.50	11.99 pCt.

Beim Erhitzen mit 75 procentiger Schwefelsäure wird das Metacyantoluol verseift (vergl. Cahn a. a. O.) und in Metatoluylsäure übergeführt, die den richtigen Schmelzpunkt 110° zeigte.

Die vorstehend mitgetheilten Untersuchungen sind z. Th. noch nicht abgeschlossen, und behalten wir uns in Sonderheit vor, auf das Verhalten des Metaazoxy- und Metaazotoluols, sowie des Metatolidins und seiner Abkömmlinge zurückzukommen.

Göttingen, Universitätslaboratorium, den 24. März 1889.

---

170. Eduard Buchner: Einwirkung von Diazoessigäther auf die Aether ungesättigter Säuren.

[Zweite Mittheilung.]

(Aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.)

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

III. Acetylendicarbonsäureäther und Diazoessigäther.

Das Product entsteht, wie bei den früher mitgetheilten Reactionen, durch glatte Addition der beiden Componenten nach der Gleichung:

$$C_2(CO_2CH_3)_2 + N_2 . CH . (CO_2CH_3) = C_3HN_2(CO_2CH_3)_3$$

Acetylendicarbonsäureäther Diazoessigäther — Acetylendicarbon-Diazoessigäther

Trotzdem verhält sich die Verbindung wesentlich anders, wie die früher beschriebenen Additionsproducte, Fumar-Diazoessigäther und Zimmt-Diazoessigäther [2]). Diese sind dadurch charakterisirt, dass sie

---

[1]) In einer vorläufigen Mittheilung in der Chem. Ztg. 1888, 217 war 203—204° angegeben.

[2]) Diese Berichte XXI, 2638.

einerseits beim Erhitzen den gesammten Stickstoff gasförmig abgeben, andererseits beim Kochen mit verdünnten Säuren unter Hydrazinbildung zerfallen. Aus Acetylendicarbondiazoessigäther dagegen ist es bisher nicht gelungen, den Stickstoff weder als solchen noch als Hydrazin zu eliminiren. Erhitzt man den Aether, so wird ein Anhydrid, $C_7H_4N_2O_5$, gebildet; durch Kochen mit Säuren wird er verseift. Setzt man die bei letzterem Processe sich bildende Acetylendicarbondiazoessigsäure anhaltend einer Temperatur von 230° aus, so werden die drei Carboxyle als Kohlendioxyd abgespalten; es destillirt ein farbloses Oel über, das bald in langen Nadeln erstarrt und die Zusammensetzung $C_3H_4N_2$ besitzt. Die Säure zerfällt demnach durch Erhitzen nach der Gleichung:

$$C_3HN_2(CO_2H)_3 = 3CO_2 + C_3H_4N_2$$

in Kohlensäure und eine Substanz $C_3H_4N_2$, welche man als den Kern der Acetylendicarbondiazoessigsäure bezeichnen kann.

Das Verhalten des Acetylendicarbondiazoessigäthers ist demnach ein wesentlich anderes, als das des Fumardiazoessigäthers. Der letztere unterscheidet sich empirisch vom ersteren nur durch einen Mehrgehalt von zwei Wasserstoffatomen. Indessen bleibt es fraglich, ob diese beiden Körper analoge Constitution besitzen, d. h. als Tricarbonsäureäther einer Base $C_3H_4N_2$ und als Tricarbonsäureäther der Dihydrobase $C_3H_6N_2$ betrachtet werden können.

Acetylendicarbondiazoessigmethyläther.

Die Körper vereinigen sich mit äusserster Heftigkeit unter Feuererscheinung; man verdünnt deshalb mit Aether. 2 g Acetylendicarbonsäuremethyläther (im Vacuum fractionirt) werden mit 1.4 g Diazoessigmethyläther (gleiche Moleküle) gemischt und sogleich mit einem Volum Aether versetzt. Das Gefäss wird, sobald sich Selbsterwärmung bemerkbar macht, abgekühlt. Tritt keine Temperaturerhöhung mehr ein (etwa nach einer Stunde), so kann der Aether auf dem Wasserbade verjagt werden. Man erhält 2.8 g einer fast farblosen Krystallmasse.

Werden dagegen 0.5 g Acetylendicarbonsäureäther mit 0.3 g Diazoessigäther ohne Zusatz eines Verdünnungsmittels in der Kälte gemischt, so schlägt nach etwa einer halben Minute ohne Knall eine zehn Centimeter lange Flamme aus dem Reagenzrohr hervor; das etwas bräunlich gefärbte Reactionsproduct krystallisirt trotzdem nach einigen Stunden.

Die Verbrennung des aus Methylalkohol umkrystallisirten Körpers ergab folgendes Resultat:

	Ber. für $C_9H_{10}N_2O_6$	Gefunden
C	44.63	44.96 pCt.
H	4.1	4.4 »
N	11.6	11.5 »

Die Moleculargewichtsbestimmung wurde nach Raoult in Eisessiglösung mittels des Beckmann'schen Apparates ausgeführt.

	Procentgehalt der Lösung	Gefrierpunktserniedrigung	Moleculargewicht Gefunden	Moleculargewicht Berechnet für $C_9H_{10}N_2O_6$
I. Reihe	1.431	0.23°	243	242
	3.224	0.49°	257	
	4.848	0.70°	270	
II. Reihe	0.639	0.10°	249	
	1.068	0.165°	252	
	1.392	0.21°	256	

Acetylendicarbondiazoessigmethyläther ist sehr leicht löslich in Methylalkohol und wird daraus in derben Krystallen erhalten; ziemlich schwer löslich in Aether; krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln. Schmelzpunkt 118°. Wird von concentrirter Schwefelsäure selbst in der Wärme nicht angegriffen. Löst sich in Natronlauge mit vorübergehender Gelbfärbung, eine Eigenschaft, welche die früher beschriebenen Additionsproducte ebenfalls zeigen.

Erhitzt man den Acetylendicarbondiazoessigäther drei Stunden auf 220°, so spaltet sich unter partieller Zersetzung viel Kohlensäure ab. Der Rückstand wurde im Vacuum weiter erhitzt. Bei etwa 202° (30 mm Druck) destillirte ein bald erstarrendes Oel über. Das Product wurde aus Aether umkrystallisirt, war in Wasser leicht löslich und zeigte neutrale Reaction; es schmolz bei 70° und gab bei der Stickstoffbestimmung Zahlen, welche auf ein Anhydrid der Formel

$$C_3HN_2\left\{\begin{matrix}CO_2CH_3\\CO\\CO\end{matrix}\right.>O$$

stimmen.

Ber. für $C_7H_4N_2O_5$		Gefunden
N	14.3	14.4 pCt.

Wärmeentwicklung bei der Reaction.

Die bei der Addition des Acetylendicarbonsäureesters an Diazoessigäther frei werdende Wärmemenge wurde in der gewöhnlichen Weise durch Erhöhung der Temperatur eines Wasservolumens während der Reaction bestimmt. Die erhaltenen Zahlen können keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit erheben, da z. B. die zur Erhöhung der Temperatur des Thermometers und der Glasgefässe verbrauchte Wärmemenge nicht in Rechnung gezogen wurde.

I. Versuch. 0.77 g des äquimolecularen Gemenges erhöhten die Temperatur von 99.7 g Wasser um 1.6°, also ergab 1 g des Gemenges bei der Reaction 207.1 Gramm-Calorien.

II. Versuch. 0.52 g des äquimolecularen Gemenges erhöhten die Temperatur von 99.7 g Wasser um 1.0°, also ergab 1 g des Gemenges bei der Reaction 191.7 Gramm-Calorien.

Acetylendicarbondiazoessigsäure.

Diese Säure wird durch Kochen des Aethers mit verdünnter Schwefelsäure in farblosen, kurzen Nädelchen erhalten. Bei 120° getrocknet und verbrannt gab sie folgende Zahlen:

	Ber. für $C_6H_4N_2O_6$	Gefunden
C	36.0	36.1 pCt.
H	2.0	2.1 »
N	14.0	14.2 »

Acetylendicarbondiazoessigsäure ist in kaltem Wasser beträchtlich schwerer löslich als in heissem. Schmilzt bei 233° unter Kohlensäure-Entwicklung. Wird in der Kälte von Permanganat bei Gegenwart von Soda nicht angegriffen. Die Säure ist durch die Bildung schwer löslicher saurer Salze mit den Alkalimetallen ausgezeichnet.

Das Mononatriumsalz, $C_6H_3N_2O_6Na$, dargestellt aus der Säure durch Zusatz der entsprechenden Menge Alkali oder aus dem Aether durch Verseifen mit Natronlauge und Zufügen von Schwefelsäure, krystallisirt aus heissem Wasser in langen, seideglänzenden Nadeln und ist in der Kälte schwer löslich.

	Ber. für $C_6H_3N_2O_6Na$	Gefunden
Na	10.4	10.4 pCt.
N	12.6	12.9 »

Das neutrale Silbersalz wurde aus der heissen Lösung des normalen Natriumsalzes durch Silbernitrat als sehr schwer löslicher, weisser Niederschlag gefällt. Eine Silberbestimmung ergab jedoch, dass auch hier etwas saures Salz beigemengt war (Gefunden 59.8, Berechnet 62.2 pCt. Silber). Beim Erhitzen des Silbersalzes treten nach geringer Verpuffung basische Gerüche auf; es destillirt ein bräunlich gefärbtes, bald erstarrendes Oel, welches mit der als Kern der Acetylendicarbondiazoessigsäure noch zu beschreibenden Verbindung identisch zu sein scheint.

Zur Bestimmung der Basicität der Säure wurde die von F. Fuchs vorgeschlagene Methode benutzt[1]), welche bekanntlich auf der Entwicklung von Schwefelwasserstoff beim Eintragen der Säure in eine Lösung von Natriumhydrosulfid beruht. Der Schwefelwasserstoff wurde durch Luftverdrängung volumetrisch bestimmt.

---

[1]) Monatsh. für Chem. 9, 1132.

I. 0.0426 g Säure entwickelten 14.5 ccm Schwefelwasserstoff bei 11° und 717 mm.

II. 0.0378 g Säure entwickelten 13.5 ccm Schwefelwasserstoff bei 15° und 718 mm.

	Berechnet für $C_3HN_2(COOH)_3$	Gefunden I.	Gefunden II.
Carboxylwasserstoff	1.50	1.36	1.41 pCt.

Kern der Acetylendicarbondiazoessigsäure.

Wird die Tricarbonsäure anhaltend auf 230—240° erhitzt, so schmilzt dieselbe unter starker Kohlensäureentwicklung; allmählich wird das Product wieder fest und neben geringen Mengen eines schwerflüchtigen, weisse Krusten bildenden Körpers destillirt ein farbloses Oel, das in langen Nadeln erstarrt. Ausserdem hinterbleiben nicht unbeträchtliche braune Rückstände, welche bisher nicht näher untersucht wurden. Aus 3 g der Säure liessen sich etwa 0.4 g Krystalle erhalten (40 pCt. der Theorie). Dieselben wurden aus Ligroïn umkrystallisirt; die Analyse ergab, dass sie keinen Sauerstoff mehr enthalten.

	Ber. für $C_3H_4N_2$	Gefunden
C	52.9	52.9 pCt.
H	5.9	6.1 »
N	41.2	41.2 »
		100.2

Die Moleculargewichtsbestimmung erfolgte nach Raoult in Benzollösung.

Procentgehalt der Lösung	Gefrierpunktserniedrigung	Moleculargewicht Gefunden	Moleculargewicht Ber. für $C_3H_4N_2$
0.148	0.092°	79	—
0.351	0.18°	95	68
0.495	0.237°	102	—

Diese Ergebnisse gestatten noch nicht, zwischen den Formeln $C_3H_4N_2$ und $C_6H_8N_4$ definitiv zu entscheiden; aber sie sprechen mehr für die erstere, da die grössten Verdünnungen immer die sichersten Aufschlüsse geben, zumal bei Benzol als Lösungsmittel.

Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und wird aus kochendem Ligroïn in spröden, farblosen Nadeln erhalten. Schmelzpunkt 69°. Verdampft merklich im Vacuum. Dem Körper haftet ein in der Kälte schwacher, entfernt an Pyridin er-

innernder Geruch an, welcher ihm eigenthümlich zu sein scheint. Die wässrige Lösung reagirt schwach sauer und giebt mit ammoniakalischer Silberlösung ein weisses, in der Hitze beständiges Silbersalz. Permanganat bleibt in der Kälte ohne Einwirkung. Die Knorr'sche Pyrazolreaction giebt die Verbindung nicht.

---

171. E. Eger: Ueber einige Derivate der Paranitrometamidobenzolsulfosäure und die Constitution des Echtgelbs.

(Eingegangen am 26. März.)

Bei der Nitrirung von Acetylmetamidobenzolsulfosäure erhält man, wie ich in diesen Berichten [1]) bereits mitgetheilt habe, eine Paranitrometamidobenzolsulfosäure und durch Reduction derselben eine Paraphenylendiaminsulfosäure. Inzwischen habe ich letztere Säure näher untersucht und auch einige Derivate der Nitrosäure dargestellt, deren Beschreibung hier folgen möge.

Um zu der Diazoverbindung der Paranitrometamidobenzolsulfosäure zu gelangen, wurden 6.6 g derselben in der zehnfachen Menge Wasser gelöst und die gut gekühlte Lösung mit 4.2 ccm einer 49procentigen Natriumnitritlösung versetzt. Die Flüssigkeit färbte sich unter schwachem Erwärmen hellgelb und nach mehrstündigem Stehen hatte sich daraus eine beträchtliche Menge hellgelber, langer Nadeln ausgeschieden, welche abgesaugt und mit Alkohol und Aether ausgewaschen wurden. Beim Erwärmen auf dem Platinblech giebt die Diazoverbindung unter heftigem Verpuffen ihren Stickstoff ab, und sie wurde daher bloss im Luftpumpenexsiccator bei gewöhnlicher Temperatur bis zu constantem Gewicht getrocknet und analysirt.

	Berechnet für $C_6H_3\left\{\begin{matrix}N=N\\SO_3\\NO_2\end{matrix}\right.$	Berechnet für $C_6H_3\left\{\begin{matrix}N=N\\SO_3\\NO_2\end{matrix}\right. + H_2O$	Gefunden I.	II.	III.	
C_6	31.44	C_6 29.15	29.07	—	—	pCt.
H_3	1.31	H_5 2.02	2.12	—	—	»
N_3	18.34	N_3 17.00	—	17.30	17.32	»
S	13.97	S 12.96	—	—	—	»
O_5	34.94	O_6 38.87	—	—	—	»
	100.00	100.00				

[1]) Diese Berichte XXI, 2579.

Es ergiebt sich aus vorstehenden Zahlen ein Krystallwassergehalt für die untersuchte Verbindung, welcher allerdings auf directem Wege in Folge der explosiven Eigenschaften derselben nicht nachweisbar war. Das vorhandene Wasser könnte nun wohl als integrirender Bestandtheil des Moleküls aufgefasst werden; es liegt indessen, namentlich auch in Berücksichtigung der Eigenschaften dieser Substanz keine Veranlassung vor, dieselbe als eine Ausnahme von der bisher bei allen Diazosulfosäuren und Diazocarbonsäuren beobachteten Bildung innerer Anhydride zu betrachten; das Wasser kann somit nur als Krystallwasser berücksichtigt werden.

Die Bestimmung des Stickstoffs der Diazogruppe wurde ausserdem noch in der Weise vorgenommen, dass die Substanz mit Wasser gekocht und der sich entwickelnde Stickstoff wie gewöhnlich über Kalilauge im Eudiometer aufgefangen wurde.

	Berechnet		Gefunden
für $C_6H_3\left\{\begin{matrix} N=N \\ SO_3 \\ NO_2 \end{matrix}\right.$		$+ H_2O$	
N_2	11.34		11.52 pCt.

Die Diazobenzolnitrosulfosäure liefert mit der Schäffer'schen β-Naphtolsulfosäure ein sehr lebhaft gefärbtes Orange, das aber nicht näher untersucht wurde; dagegen habe ich den Azofarbstoff mit β-Naphtol in grösserer Menge dargestellt.

Zu 1.4 g β-Naphtol, in verdünnter Natronlauge gelöst, wurde die diazotirte Lösung von 2.2 g Nitroamidobenzolsulfosäure unter guter Kühlung hinzugefügt, und es entstand dabei sogleich eine rubinrothe Färbung. Der Farbstoff löst sich mit violetter Farbe in Natronlauge und fällt auf Zusatz von verdünnter Essigsäure wieder aus. Er wurde so mehrere Male gereinigt und darauf in prachtvoll grün und roth schillernden dichroischen Blättchen erhalten. Die Substanz ist hygroskopisch; sie wurde bei 120—130° getrocknet; die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_6H_3\left\{\begin{matrix} SO_3Na \\ N=N.C_{10}H_6.OH \\ NO_2 \end{matrix}\right.$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	
C_{16}	48.61	48.33	—	—	—	—	pCt.
H_{10}	2.53	2.88	—	—	—	—	»
N_3	10.63	—	10.92	—	—	—	»
S	8.10	—	—	8.48	8.17	—	»
Na	5.83	—	—	—	—	5.94	»
O_6	24.30	—	—	—	—	—	»
	100.00						

Zur Reduction der Paranitrometamidobenzolsulfosäure zu Paraphenylendiaminsulfosäure wurden 2.2 gr der ersteren mit 8 gr Zinn-

chlorür und 6 gr Salzsäure (sp. Gew. 1.19.) auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei schied sich alsbald eine weisse Masse ab, die abfiltrirt und auf Thonplatten getrocknet wurde. Dieses Reductionsproduct wurde mehrere Male aus Wasser unter Zusatz von wenig Schwefelsäure umkrystallisirt und darnach in Form von weissen, schönen Nadeln erhalten, die sich an der Luft und noch mehr beim Trocknen in höherer Temperatur leicht grün färbten.

Diese Analyse ergab:

	Berechnet für $C_6H_3(NH_2)_2SO_3H$	Gefunden I	II	III	
C_6	38.30	38.46	—	—	pCt.
H_8	4.25	4.66	—	—	»
N_2	14.90	—	14.93	—	»
S	17.02	—	—	16.95	»
O_3	25.53	—	—	—	»
	100.00				

Die Paraphenylendiaminsulfosäure krystallisirt ohne Krystallwasser. Sie ist ziemlich löslich in Wasser, schwer löslich in verdünntem, fast unlöslich in absolutem Alkohol. Aether und Benzol lösen die Säure gar nicht; dagegen löst sie sich leicht in Salzsäure.

Es lag nun nahe, da nur eine Paraphenylendiaminmonosulfosäure möglich ist, diese auf anderem Wege darzustellen, namentlich auch die von Griess[1]) bereits erwähnte aber nicht näher beschriebene »Diamidobenzolsulfosäure« mit der von mir erhaltenen zu vergleichen.

Zu diesem Zwecke ging ich vom »Säure- oder Echtgelb« aus. Dasselbe wird bekanntlich erhalten als ein Gemenge von Amidoazobenzolmono- und -disulfosäure bei der Sulfirung von Amidoazobenzol nach dem von Grässler[2]) im Jahre 1878 entdeckten Verfahren. Sowohl das Kalksalz der Monosulfosäure wie diese selbst ist schwer löslich in Wasser im Gegensatz zur Disulfosäure, worauf die Trennung beider Sulfosäuren in dem fabrikmässig dargestellten Farbstoff beruht. Zur Darstellung der Diamidobenzolsulfosäure benutzte ich eine annähernd reine, technische Amidoazobenzolsulfosäure der Berliner Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, welche mir von Herrn Dr. Witt zur Verfügung gestellt worden war. Durch einmaliges Krystallisiren aus Wasser wurde dieselbe ganz rein in Form von schönen, violetten Nadeln erhalten.

Zur Reduction der Amidoazobenzoldisulfosäure wurden 7.8 gr derselben mit der berechneten Menge Zinnchlorür und Salzsäure auf

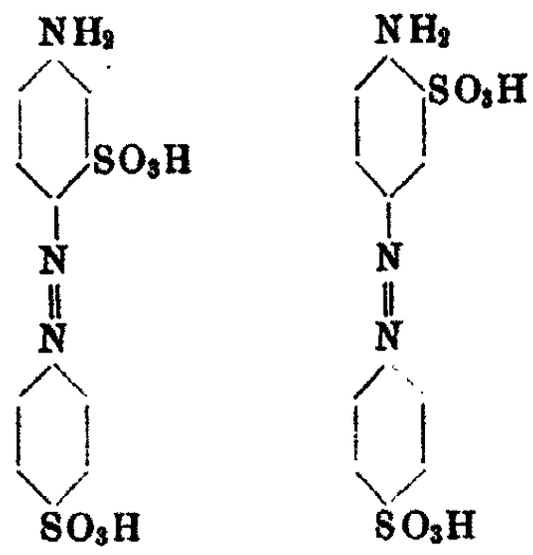
[1]) Diese Berichte XV, 2187.
[2]) D. R.-P. No. 4186.

dem Wasserbade erwärmt. Die weisse Reactionsmasse wurde darauf in Wasser gelöst und filtrirt. Aus der eingeengten Lösung krystallisirte ein Gemenge von weissen Blättchen und Nadeln, welche durch fractionirte Krystallisation von einander getrennt wurden.

Die Blättchen, der schwerer lösliche Theil des Reductionsgemisches, sind Sulfanilsäure, denn in der Lösung derselben erzeugt Bromwasser eine Ausscheidung von weissen Krystallen, die an ihrem Schmelzpunkt von 118° als Tribromanilin erkannt wurden.

Die Nadeln waren bei weitem löslicher als die Blättchen und wurden als identisch mit der Paraphenylendiaminsulfosäure erkannt; sie zeigten sowohl die Indaminreaction beim Zusatz von Metatoluylendiamin und neutralem Eisenchlorid als auch die Indophenolbildung beim Zusatz von α-Naphtolnatrium. Auch die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie bei der beschriebenen Diaminsulfosäure und an der Luft wie beim Trocknen färben sich auch diese Nadeln grün in Folge von Oxydation.

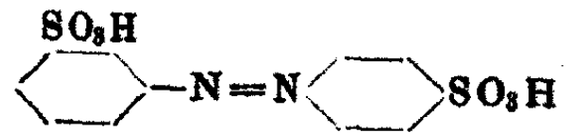
Wenn somit, wie zu erwarten war, die von Griess beobachtete Diamidobenzolsulfosäure auch zweifellos die einzige mögliche Monosulfosäure des Paraphenylendiamins ist, so bleiben dennoch für die Stellung der zweiten in das Amidoazobenzol bei der Sulfirung eingetretenen Sulfogruppe zwei Möglichkeiten, je nachdem dieselbe sich neben die Azo- oder die Amidogruppe lagerte:



Zur Beantwortung der Frage, welche von diesen beiden Formeln die den Thatsachen entsprechende sei, wurde das Echtgelb nach dem auch von Griess[1]) angewandten Verfahren diazotirt und die mit Kochsalz ausgefällte und auf Porzellan getrocknete Diazoverbindung mit Alkohol gekocht; es wurde so eine Azobenzoldisulfosäure in Gestalt eines rothbraunen, in Wasser sehr leicht löslichen Pulvers erhalten. Dieselbe wurde mit den ihrer Stellung nach bereits bekannten sechs

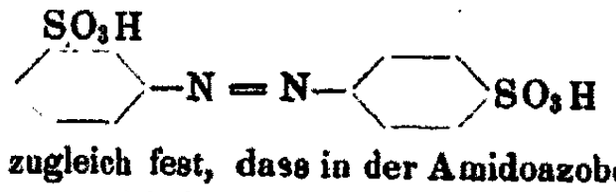
[1]) Diese Berichte XV, 2187.

Azobenzoldisulfosäuren verglichen; von diesen kommt hier nur die von H. Limpricht[1]) und P. Roddatz[2]) dargestellte in Betracht, welche der erstere als β-Säure bezeichnet und der er die Constitution

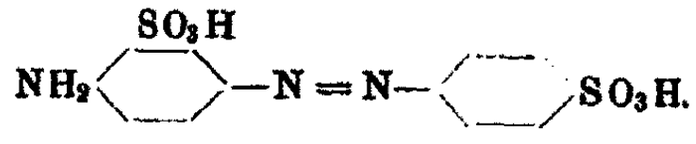


giebt. Diese Säure wurde von Limpricht und Roddatz beim Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr in Para- und Metamidobenzolsulfosäure zerlegt und so ihrer Stellung nach erkannt. Andrerseits ist dieselbe scharf charakterisirt durch ihr bei 120° schmelzendes Chlorür, und ich behandelte nun die aus dem Echtgelb erhaltene Azobenzoldisulfosäure mit Phosphorpentachlorid. 3 g der Säure wurden mit der berechneten Menge Pentachlorid auf dem Oelbade erwärmt und die Reactionsmasse zwei mal aus Petroleum (Siedepunkt 100—140°) und noch einmal aus Benzol unkrystallisirt. Das Chlorid wurde in Form von rothen Kryställchen erhalten, die den Schmelzpunkt 121° zeigten.

Die aus dem Echtgelb entstandene Azobenzoldisulfosäure ist also identisch mit der von Limpricht dargestellten und es kommt ihr die Constitution



zu. Damit steht zugleich fest, dass in der Amidoazobenzoldisulfosäure die zweite Sulfogruppe sich in der Metastellung zur Azogruppe befindet und dass das Echtgelb folgende Stellung hat:



Die genannte Azobenzoldisulfosäure durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure in zwei Amidobenzolsulfosäuren zu zerlegen, ist mir nicht gelungen; denn in dem Reductionsproduct liess sich weder Sulfanilsäure noch Metamidobenzolsulfosäure nachweisen; dasselbe bestand vielmehr aus einer einheitlichen, neuen Amidosulfosäure. Es ist somit wahrscheinlich, dass hier eine moleculare Umlagerung, ähnlich der des Azobenzols in Benzidin, vor sich gegangen und eine Diphenylindisulfosäure entstanden ist. Wenigstens lassen einzelne Reactionen des Reductionsproductes darauf schliessen. Diazotirt und mit Naphtol versetzt, giebt es einen in Wasser sehr schwer löslichen Farbstoff, der entschieden roth färbt, während die Azofarbstoffe aus Amidobenzolsulfosäuren orange färben. Jener giebt mit concentrirter

[1]) Diese Berichte XV, 1155.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 215, 213—217.

Schwefelsäure ein tiefes Violett, diese dagegen geben eine bläulichrothe Lösung. Mit Naphtylamin giebt die diazotirte Lösung der neuen Säure eine intermediäre Diazoverbindung, die mit Naphtol eine rothviolette, in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Verbindung einging, ähnlich wie dies die sämmtlichen Diphenylbasen und ihre Sulfosäuren thun. Es gelang aber nicht, das Reductionsproduct mit einer durch Sulfiren von Diphenylin erhaltenen Diphenylindisulfosäure zu identificiren; bei den geringen Mengen der mir zu Gebote stehenden Substanzen habe ich indessen diesen Gegenstand nicht weiter verfolgt.

Organ. Laboratorium der Königl. Techn. Hochschule zu Berlin, im März 1889.

---

172. H. v. Pechmann: Ueber das Diphenyltriketon.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Aus dem chem. Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.)

(Eingegangen am 27. März.)

Kürzlich habe ich eine allgemeine Methode angegeben, um 1.2-Diketone aus Nitrosoketonen darzustellen. Die Möglichkeit, auf analogem Wege zu 1.2.3-Triketonen, welche die Gruppe —CO—CO—CO— enthalten, zu gelangen, veranlasste mich, das Nitrosodibenzoylmethan, einen gut krystallisirenden, bei 146° schmelzenden Körper, in der angedeuteten Richtung zu studiren, es ist jedoch nicht gelungen, daraus die gesuchte Verbindung, das Diphenyltriketon, $C_6H_5.CO.CO.CO.C_6H_5$, zu gewinnen. Ich habe mich daher nach anderen Methoden umgesehen, und nach manchen vergeblichen Versuchen ist es geglückt, Dibenzoylmethan durch Oxydation mittels Brom in das Triketon zu verwandeln.

Dibenzoylmethan liefert zwei Bromderivate, das Dibenzoylmethylbromid, $C_6H_5.CO.CHBr.CO.C_6H_5$, (Schmp. 93°) und das Dibenzoylmethylenbromid, $C_6H_5.CO.CBr_2.CO.C_6H_5$ (Schmp. 95°). Die bekannten Methoden zur Ueberführung der bromhaltigen Gruppen in die Ketongruppe versagen fast vollständig. Verwandelt man aber das Monobromid durch Kaliumacetat in das Acetat des Dibenzoylcarbinols, $C_6H_5.CO.CH(OC_2H_3O).CO.C_6H_5$, (Schmp. 94°) und führt in letzteres wieder Brom ein, so

erhält man das Bromacetat $C_6H_5 . CO . CBr(OC_2H_3O) . CO . C_6H_5$ (Schmp. 101.5°). Dieser Körper entsteht auch durch Einwirkung von 1 Molekül Kaliumacetat auf das oben erwähnte Dibromid. Erhitzt man denselben für sich oder in Lösung über die Temperatur seines Schmelzpunktes, so zerfällt er in Acetylbromid und Diphenyltriketon:

$$C_6H_5 . CO . CBr(OC_2H_3O) . CO . C_6H_5 = C_2H_3OBr + C_6H_5 . CO . CO . CO . C_6H_5.$$

Die neue Verbindung bildet goldgelbe Krystalle, schmilzt bei 69—70° und siedet unzersetzt über 300°. Mit 1 Molekül Wasser bildet sie ein farbloses, schön krystallisirendes Hydrat, welches bei 90° schmilzt und bei höherer Temperatur wieder in das wasserfreie Triketon übergeht. Beim Schütteln mit thiophenhaltigem Benzol und concentrirter Schwefelsäure entsteht eine königsblaue Färbung. Das Hydrat wird schon von verdünnter Natronlauge gelöst und dabei in einen neuen Körper verwandelt.

Das geschilderte Verfahren zur Umwandlung der Methylen- in die Carbonylgruppe dürfte einer weiteren Anwendung fähig sein.

Durch diese vorläufige Mittheilung möchte ich mir die ungestörte Untersuchung dieses Gebietes für einige Zeit sichern.

---

173. G. Magnanini und A. Angeli: Ueber die Constitution des Lepidens.

(Eingegangen am 27. März.)

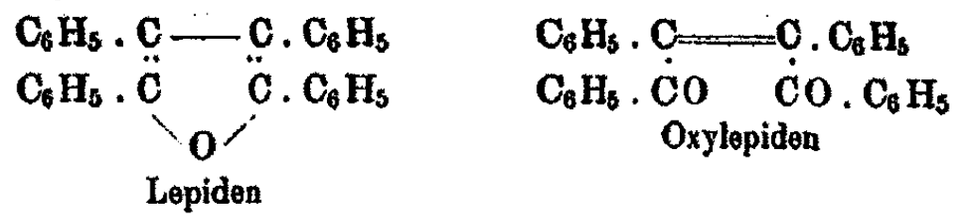
Im Laufe einer Untersuchung über das Lepiden und seine Derivate, in welcher zunächst die in dieser Körpergruppe zahlreich auftretenden isomeren Verbindungen mit Hülfe der Raoult'schen Methode näher studirt werden sollten, hat sich herausgestellt, dass das Hydrooxylepiden mit dem vor Kurzem von Knövenagel [1]) entdeckten Bidesyl identisch ist. Durch diese Thatsache findet die von F. R. Japp und F. Klingemann [2]) unlängst geäusserte Vermuthung, dass in dem Zinin'schen Lepiden das Tetraphenylfurfuran vorliege, eine wichtige Bestätigung. Wir glauben nämlich, dass zwischen Lepiden, Oxylepiden

---

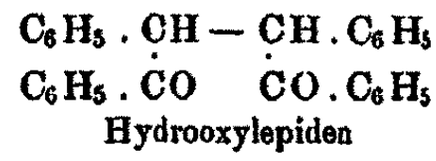
[1]) Diese Berichte XXI, 1355.

[2]) Diese Berichte XXI, 2934.

und Hydrooxylepiden die durch die folgenden Formeln ausgedrückten Beziehungen bestehen:



Lepiden — Oxylepiden



Hydrooxylepiden

Wir behalten uns vor, an anderem Orte demnächst eine ausführliche Beschreibung unserer Versuche zu geben und möchten im Folgenden nur diejenigen Resultate kurz erwähnen, welche sich auf die Frage nach der Constitution des Lepidens unmittelbar beziehen.

Wir haben zunächst die Einwirkung des Hydroxylamins und des Phenylhydrazins auf das nadelförmige Oxylepiden studirt, um dessen Ketonnatur festzustellen, konnten aber dabei weder die Bildung eines Oxims noch eines Hydrazons beobachten. Es entstehen vielmehr complicirte Körper, welche an die Verbindung, die das Bidesyl mit dem Hydroxylamin liefert, erinnern [1]).

Behandelt man in der Wärme eine essigsaure Lösung von Oxylepiden mit einer essigsauren Phenylhydrazinlösung, so erhält man eine rothgelbe Flüssigkeit, welche sich beim Versetzen mit Wasser trübt. Die von dem ausgeschiedenen Oele abfiltrirte Lösung liefert beim Sättigen des grössten Theiles der freien Essigsäure mit Kalilauge eine amorphe Fällung, welche nach dem Trocknen mehrere Male aus Eitelalkohol umkrystallisirt wurde. Der so erhaltene Körper bildet kleine orangegelbe Nädelchen, die bei ca. 308° unter Zersetzung schmelzen.

Die bei 100° getrocknete Substanz gab bei der Analyse Zahlen, aus welchen wir vor der Hand noch keine bestimmte Formel ableiten möchten.

	Gefunden
C	77.46 pCt.
H	5.18 »
N	8.00 »

Zu ebenso unbestimmten Ergebnissen führte die Untersuchung des Verhaltens des Oxylepidens gegen Hydroxylamin. Kocht man das Oxylepiden mit einer alkoholischen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin und Kali auf dem Wasserbade, so geht alsbald alles in Lösung und aus der so erhaltenen Flüssigkeit scheidet sich beim Behandeln mit Wasser ein gelber amorpher Niederschlag aus, welcher in Alkohol

[1]) Diese Berichte XXI, 1360.

und Aether leicht, in Petroläther fast unlöslich ist. Die Substanz konnte nicht im krystallisirten Zustande erhalten werden und gab bei der Analyse Zahlen, aus welchen keine Schlüsse über deren Zusammensetzung mit Sicherheit gezogen werden konnten.

Um einige Aufschlüsse über die Constitution des Oxylepidens zu erhalten, haben wir das von Zinin daraus dargestellte Hydrooxylepiden untersucht. Dasselbe ist, wie oben erwähnt wurde, mit dem Knövenagel'schen Bidesyl identisch. Wir fanden, dass der Zinin'sche Körper, aus Benzol krystallisirt, wie das Bidesyl bei 254—255° schmilzt, während dieser Forscher den Schmelpunkt 251° angab, und konnten durch Kochen mit viel Alkohol den Schmelzpunkt des Hydrooxylepidens auf 260° bringen, nachdem Fehrlin[1]) vor Kurzem gezeigt hatte, dass sich durch diese Behandlung der Schmelzpunkt des Bidesyls auf 260—261° erhöhen lässt.

Das Hydrooxylepiden giebt wie das Bidesyl die grüne Färbung mit concentrirter Schwefelsäure, die allmählich nach braun umschlägt, diese Reaction tritt übrigens auch mit dem Lepiden ein.

Zur weiteren Bestätigung der Identität des Hydrooxylepidens mit dem Bidesyl haben wir ersteres in das Tetraphenylpyrrol verwandelt. Die Reaction vollzieht sich in der von Garrett[2]) beschriebenen Weise, und die aus Eisessig krystallisirte Verbindung, welche mit aus Bidesyl dargestelltem Tetraphenylpyrrol sich identisch erwies, bildet kleine weisse Nadeln, die bei 214.5° schmelzen. Wir haben an beiden Präparaten einen etwas höheren Schmelzpunkt als Garrett (211—212°) beobachtet.

Eine Stickstoffbestimmung lieferte die folgende Zahl:

	Gefunden	Ber. für $C_{28}H_{21}N$
N	3.97	3.77 pCt.

Zum Schlusse wollen wir noch erwähnen, dass es leicht gelingt, aus dem Hydrooxylepiden oder Bidesyl zum Lepiden zurück zugelangen. Erhitzt man diese Körper (die beiden Bidesyle liefern dasselbe Product) mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 130—140°, durch 2—3 Stunden, so erhält man eine krystallinische Masse, die sich durch Umkrystallisiren aus Eisessig und dann aus Eitelalkohol leicht reinigen lässt. Wir haben aus Hydrooxylepiden und aus den Bidesylen dieselbe Verbindung erhalten, welche alle Eigenschaften des Lepidens besass und bei 172—173° schmolz. Zinin hat für das Lepiden den Schmelzpunkt 175° gefunden.

	Gefunden		Ber. für $C_{28}H_{20}O$
C	90.22	90.33	90.32 pCt.
H	5.63	5.49	5.37 »

[1]) Diese Berichte XXII, 553.
[2]) Diese Berichte XXI, 3107.

Aus unseren Versuchen geht somit mit grösster Wahrscheinlichkeit hervor, dass im Lepiden das Tetraphenylfurfuran vorliegt, und wir glauben ferner, dass das Thionessal oder Thiolepiden ($C_{28}H_{20}S$) als Tetraphenylthiophen aufzufassen sei. Diesbezügliche Versuche sind bereits im Gange.

Padua, den 22. März 1889.

Laboratorium des Prof. G. Ciamician.

174. E. Müller: Ueber ein Oxydationsproduct des Triamidobenzols.

(Eingegangen am 9. März; mitgetheilt in der Sitzung vom 11. März von Hrn. A. Pinner.)

Vor kurzer Zeit [1]) wurden die Resultate einer Arbeit veröffentlicht, die ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. R. Nietzki mit dessen gütiger Unterstützung im chemischen Laboratorium der Universität Basel ausführte und die bezweckte, die noch mangelhafte Kenntniss des vor längerer Zeit [2]) von Nietzki und Hagenbach beschriebenen symmetrischen Tetramidobenzols zu erweitern.

In dieser Abhandlung ist nun ein in die Klasse der Eurhodinfarbstoffe gehörender Körper beschrieben, welcher aus dem Tetramidobenzol durch Einwirkung des Luftsauerstoffs in essigsaurer Lösung entsteht.

Es treten dabei zwei Moleküle Tetramidobenzol zusammen unter Austritt von zwei Molekülen Ammoniak und gleichzeitiger Oxydation nach folgender Gleichung:

$$2C_6H_2(NH_2)_4 + O = C_{12}H_{12}N_6 + 2NH_3 + H_2O.$$

Der Körper hat ausgeprägten Farbstoffcharakter, besitzt schwach basische Eigenschaften und bildet mehrere Reihen unbeständiger Salze.

Im Folgenden soll nun ein Körper beschrieben werden, welcher in ganz analoger Weise aus dem unsymmetrischen Triamidobenzol (1,2,4) entsteht und der vollkommen ähnliche Eigenschaften besitzt. Derselbe ist wohl identisch mit dem schon vor längerer Zeit von Witt [3]) erwähnten, gefärbten Oxydationsproduct des Triamidobenzols.

---

[1]) Diese Berichte XXII, 440.
[2]) Diese Berichte XX, 328.
[3]) Diese Berichte X, 658.

Das zu den Versuchen verwendete Triamidobenzol wurde aus *p*-Phenylendiamin durch Nitriren und Reduciren des gebildeten Nitroproductes erhalten.

Zur Darstellung des neuen Körpers wurde genau wie beim Tetramidobenzol verfahren.

10 g salzsaures Triamidobenzol wurden mit ca. 18 g essigsaurem Natron in 200 ccm Wasser gelöst, die Lösung schwach erwärmt und 2—3 Stunden ein langsamer Sauerstoffstrom hindurchgeleitet.

Es schieden sich lange, grüne Nadeln in ziemlicher Menge aus, die das Acetat der neuen Verbindung darstellen. Durch Versetzen ihrer wässerigen Lösung mit verdünnter Alkalilauge erhält man die freie Base in Form eines hellbraunen krystallinischen Niederschlages.

Dieselbe ist zum Unterschiede von der Base aus Tetramidobenzol in heissem Alkohol und Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus in Form langer, brauner Nadeln; zur Analyse wurde sie mehrmals aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt und ergab dieselbe Zahlen, die für die Base zu der Formel $C_{12}H_{11}N_5$ führen.

	Ber. für $C_{12}H_{11}N_5$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	64.00	63.72	—	pCt.
H	4.93	5.22	—	»
N	31.11	—	30.92	»

Die wässrige wie die alkoholische Lösung der Base zeigen eine schön gelbe Fluorescenz, welche auch den Lösungen der Salze zukommt. In Eisessig löst sie sich mit intensiv rother Farbe, die sich beim Erhitzen nicht verändert. Concentrirte Schwefelsäure löst die Verbindung mit gelber Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser durch Violett in Roth und zuletzt in Gelb übergeht.

Gleich der Base aus Tetramidobenzol erleidet auch dieser Körper beim Erhitzen über 100° unter Schwarzfärbung Zersetzung, indem er Stickstoff verliert.

Auch diese Substanz bildet mit Säuren mehrere Reihen von Salzen; dieselben sind aber wegen der schwachen Basicität der Verbindung ziemlich unbeständig, indem sie schon durch viel Wasser zersetzt werden. Wegen der Vielsäurigkeit der Base konnten auch sie mit Ausnahme des Nitrates nicht von constanter Zusammensetzung erhalten werden, weshalb die Analysen nur bei letzterem übereinstimmende Zahlen ergaben.

Dasselbe wurde nach Zusatz verdünnter Salpetersäure zu einer warmen Lösung des Acetates beim Erkalten derselben in Form langer, prächtig grün glänzender Nadeln erhalten.

Wegen seiner leichten Zersetzlichkeit bei höheren Temperaturen musste es über Schwefelsäure und Aetzkalk getrocknet werden und

ergab die Analyse Zahlen, die auf ein zweisäuriges Salz mit zwei Molekülen Wasser schliessen liessen.

	Berechnet für $C_{12}H_{11}N_5(HNO_3)_2 + 2H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	37.21	37.29	—	pCt.
H	4.39	4.68	—	»
N	25.32	—	25.69	»

Die Salze zeigen in ihrem Verhalten eine grosse Uebereinstimmung mit denjenigen der Base aus Tetramidobenzol, unterscheiden sich von denselben jedoch durch ihre viel grössere Löslichkeit.

Sie lösen sich in Wasser und Alkohol mit schön fuchsinrother Farbe und gelber Fluorescenz; beim starken Verdünnen schlägt die Farbe plötzlich in gelb um.

Die verdünnten Lösungen färben ebenfalls Wolle oder Seide schön rosaroth; die Färbung ist ziemlich unbeständig, indem sie durch Spuren von Säuren violett bis blau, durch Alkalien dagegen gelb wird.

Erhitzt man die Base mit Essigsäureanhydrid, so entsteht eine gelbe Lösung, aus welcher durch Verdünnen mit Wasser das Acetylderivat als gelber Niederschlag ausgeschieden wird. Der Körper lässt sich aus Alkohol umkrystallisiren und ergab die Analyse Zahlen, die mit einem Triacetylderivat übereinstimmen.

	Berechnet für $C_{12}H_8N_5(C_2H_3O)_3$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	61.54	61.78	—	pCt.
H	4.85	5.46	—	»
N	19.94	—	19.66	»

Was die Constitution dieser Base aus Triamidobenzol anbelangt, so liegt es auf der Hand, dass dieselbe mit Rücksicht auf die grosse Uebereinstimmung in der Entstehungsweise und den Eigenschaften sowohl der Base selbst als auch der Salze eine ganz analoge sein muss, als diejenige der Verbindung aus Tetramidobenzol.

Wie in der angeführten Abhandlung dargethan, sprechen eine ganze Anzahl Gründe dafür, dass der Körper aus Tetraamidobenzol als ein Azin resp. Eurhodin, nämlich als Tetraamidophenazin zu bezeichnen ist.

Mit Bezug darauf liegt es nun nahe, die Base aus Triamidobenzol als Triamidophenazin zu bezeichnen.

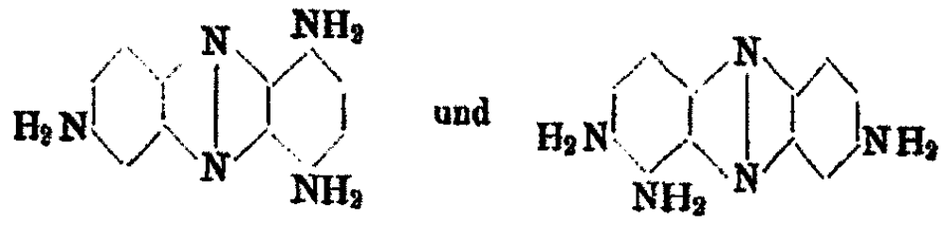
Seine Bildung aus Triamidobenzol muss dann unter Zusammentritt zweier Moleküle unter Austritt von einem Stickstoff- und 7 Wasserstoffatomen nach folgender Gleichung erfolgt sein:

$$(C_6H_9N_3)_2 + O_2 = C_{12}H_{11}N_5 + NH_3 + 2H_2O.$$

Es ist auffallend, dass hier nur ein Stickstoffatom austritt, während bei der Entstehung der anderen Base 2 Atome als Ammoniak aus-

geschieden werden. Für die Annahme, dass der Körper ein Triamidophenazin sei, spricht die Bildung eines Triacetylderivates.

Mit Bezug darauf können für denselben zwei Constitutionsformeln angenommen werden:



Für die erstere Formel spricht der Umstand, dass der Körper sich gegen o-Diketone vollständig indifferent verhält, während nach der zweiten Formel die Bildung azinartiger Verbindungen zu erwarten wäre, wie solche aus der Base aus Tetramidobenzol mit Leichtigkeit erhalten werden können. Allerdings sind die verhältnissmässig nur schwach basischen Eigenschaften der Verbindung bei dem Vorhandensein dreier Amidogruppen nur schwer verständlich.

Das Ausgehen des Materials hat den Versuchen zur Aufklärung der Constitution dieses Körpers vorläufig ein Ziel gesetzt; doch ist wenigstens die Zugehörigkeit desselben zur Klasse der Eurhodinfarbstoffe mit Rücksicht auf die Eigenschaften wohl kaum zu bezweifeln.

Basel, Universitätslaboratorium.

---

175. F. Anselm: Ueber Hydronaphtalsäure.

(Eingegangen am 20. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Anschluss an Untersuchungen von Graebe und Veillon über Acenaphten habe ich es unternommen, die Naphtalsäure eingehender zu studiren. Zur Gewinnung dieser Säure habe ich das Acenaphten nach den Angaben dieser beiden Chemiker mit chromsaurem Kali und Eisessig oxydirt. Es wurden auf diese Weise 70 pCt. einer Säure von dem Gewichte des angewandten Kohlenwasserstoffes erhalten[1]).

Durch Behandeln mittelst Natriumamalgam wird die Naphtalsäure sowohl in der Kälte wie in der Wärme reducirt. Am zweckmässigsten ist es aber, in der Siedehitze die Darstellung vorzunehmen. Das erhaltene Product bestand der Hauptmenge nach aus einer Bihydro-

[1]) Die Resultate über Oxydation des Acenaphtens, sowie über Darstellung der Naphtalsäure werde ich in Kürze zusammenstellen. Graebe.

naphtalsäure, aus unveränderter Naphtalsäure und einem noch nicht näher untersuchten Reductionsproducte. Zur Entfernung des letzteren wurde die rohe Hydronaphtalsäure mit Aether behandelt, wobei ein Gemenge von Hydronaphtalsänre und Naphtalsäure zurückbleibt. Dasselbe wurde in siedendem Eisessig gelöst; hierdurch wird die Naphtalsäure in Anhydrid übergeführt, und es scheidet sich beim Erkalten ein Gemenge des letzteren und Hydronaphtalsäure aus. Bei ganz kurzem Behandeln mit einer verdünnten Lösung von Natriumcarbonat löst sich nur Hydronaphtalsäure. Mit Salzsäure gefällt und über Schwefelsäure getrocknet, liefert sie Zahlen, die mit der Zusammensetzung einer Bihydronaphtalsäure übereinstimmen.

Ber. für $C_{10}H_8(CO_2H)_2$		Gefunden I.	II.	III.
C	66.05	65.99	66.06	65.64 pCt.
H	4.50	4.75	4.74	4.81 »

Die reine aus ihrer alkalischen Lösung gefällte Säure ist farblos und krystallinisch. Beim Erhitzen auf 150—160° färbt sie sich gelb, schäumt bei 199° auf, wird sofort wieder fest und schmilzt bei 275° noch nicht, wärend die Naphtalsäure bei 140—150° in Anhydrid übergeht, welches bei 266° schmilzt. Die Säure ist leicht löslich in erwärmtem Alkohol, kaum löslich in Aether, Benzol und Wasser. Von der Naphtalsäure unterscheidet sie sich in sehr charakteristischer Weise dadurch, dass ihre alkalische Lösung in der Kälte Permanganatlösung sofort reducirt. Fügt man Brom zu der alkoholischen Lösung der Säure, so verschwindet die Farbe des ersteren.

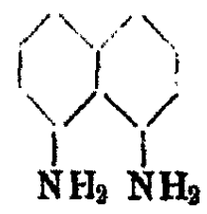
Wie oben erwähnt tritt beim Erhitzen der Hydronaphtalsäure auf 200° Zersetzung ein, wobei sowohl Kohlensäure wie Wasser entweichen; es entstehen hierbei mindestens zwei Producte, unter denen sich Hydronaphtalsäureanhydrid befindet. Ich werde später ausführlich über die obige Bihydronaphtalsäure und ihre Derivate berichten.

Genf. Universitätslaboratorium.

176. O. Hinsberg: Ueber das 1, 8-Naphtylendiamin.

(Eingegangen am 20. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das durch Reduction des Dinitronaphtalins vom Schmelzpunkt 170° entstehende Naphtylendiamin hat nach neueren Forschungen sehr wahrscheinlich die folgende Constitution:



Es verhält sich den meisten Reagentien gegenüber vollkommen wie ein Orthodiamin. So reagirt es beispielsweise mit Carbonsäuren unter Bildung von den Anhydrobasen analogen Verbindungen; ferner bildet die Base mit salpetriger Säure ein ziegelrothes Azimid und schliesslich reagirt sie, wie Ladenburg gezeigt hat, mit Benzaldehyd unter Bildung einer Verbindung, welcher nach Analogie mit den echten Orthodiaminen wahrscheinlich die Constitution

zukommt.

In einem Punkte weicht jedoch das 1, 8-Naphtylendiamin von den echten Orthodiaminen ab, es bildet nämlich mit Phenanthrenchinon kein Azin. Man mag die Base in Eisessiglösung mit Phenanthrenchinon zusammenbringen oder die Bisulfitverbindung des Chinons zu einer wässerigen Auflösung des Diamins setzen; in keinem Falle ist die Bildung eines schwerlöslichen Azinkörpers zu bemerken.

Man wird dies Verhalten des Naphtylendiamins leicht erklärbar finden, wenn man bedenkt, dass bei dem Eingriff der beiden Carbonylgruppen des Chinons in die beiden Amidogruppen des Diamins ein aus sieben Gliedern bestehender Ring entstehen müsste und dass nach allen bisherigen Erfahrungen eine Tendenz zur Bildung solcher siebengliedriger ringförmiger Gebilde gar nicht vorhanden ist.

Das 1, 8-Naphtylendiamin nimmt demnach eine Zwischenstellung zwischen den Orthodiaminen und — wahrscheinlich wenigstens — den Metadiaminen ein.

Hrn. Stud. Brenzinger, der mir bei der Darstellung des Diamins behülflich war, sage ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank.

Freiburg, 14. März. Prof. Baumann's Laboratorium.

177. O. Hinsberg: Ueber Piaselenole.

(Eingegangen am 20. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich geben die aromatischen Orthodiamine mit Diketonen, Ketonsäuren und Chinonen, welche die beiden Carbonylgruppen in α-Stellung enthalten, Condensationsproducte, die neben dem Benzolring den aus 4 Kohlenstoffatomen und 2 Stickstoffatomen bestehenden Chinoxalinring enthalten.[1])

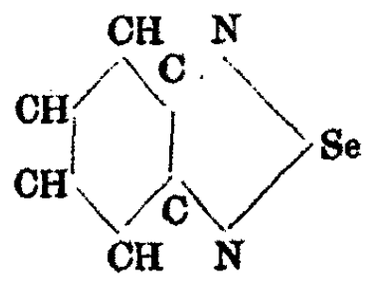
Die Reaction erfolgt unter Austritt von 2 Molekül Wasser, wie das beifolgende Reactionsschema erläutert:

$$C_xH_y(NH_2)_2 + \begin{matrix} CO-R \\ | \\ CO-R_1 \end{matrix} = C_xH_y \begin{matrix} N=C-R \\ | \\ N=C-R_1 \end{matrix} + 2\,H_2O.$$

Die vorliegende Abhandlung zeigt, dass auch die Selenige Säure resp. deren Anhydrid schon bei gewöhnlicher Temperatur mit den aromatischen Orthodiaminen unter Austritt von 2 Molekülen Wasser reagirt.

$$C_xH_y(NH_2)_2 + SeO_2 = C_xH_yN_2Se + 2\,H_2O.$$

Es wird dabei ein aus 2 Kohlenstoffatomen, 2 Stickstoffatomen und 1 Selenatom bestehender Ring gebildet.



Wie aus den Untersuchungen von Paal[2]) hervorgeht ist das Selenatom, ebenso wie das Schwefelatom im Stande die Gruppe —CH—CH— in ringförmigen Gebilden zu ersetzen, ohne dass eine allzugrosse Veränderung der Eigenschaften eintritt.

Dementsprechend weisen auch die aus Seleniger Säure und Orthodiaminen entstehenden Verbindungen, welche ich Piaselenole nennen will, eine bemerkenswerthe Uebereinstimmung mit den Chinoxalinen auf.

Eigenthümlicherweise zeigen die Selenverbindungen aber weniger Analogie mit den nicht substituirten Chinoxalinen, als mit den im Stickstoffkern substituirten Basen. So hat das Methylpiaselenol, $C_7H_6N_2Se$, in der Färbung seiner Salze, in der Reaction mit concentrirter Schwefelsäure, in den Löslichkeitsverhältnissen und dem Grade der Basicität eine unverkennbare Aehnlichkeit mit dem Mono- und

---

[1]) Hinsberg, Ann. Chem. Pharm. 237, 327.

[2]) Paal, Diese Berichte XVIII, 2255.

Diphenyltoluchinoxalin und es ist von Interesse zu beobachten, wie zwei Körper — Benzil und Selendioxyd — welche anscheinend gar nichts Gemeinsames haben, unter Bildung recht ähnlicher Substanzen auf Orthodiamine einwirken:

$$C_7H_6(NH_2)_2 + \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C_2O_2 \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix} = C_7H_6N_2C_2(C_6H_5)_2 + 2\,H_2O,$$

$$C_7H_6(NH_2)_2 + SeO_2 = C_7H_6N_2Se + 2\,H_2O.$$

Der Name Piaselenol für den einfachsten Vertreter der Körperklasse, die Verbindung $C_6H_4N_2Se$ ist zum Theil nach dem Vorschlage von Widmán gebildet worden[1]).

Methylpiaselenol, $C_7H_6N_2Se$.

Trägt man in eine wässrige Lösung von Toluylendiamin, welche Zimmertemperatur besitzt die berechnete Menge d. h. 1 Molekül Seleniger Säure ein, so findet alsbald eine Reaction statt, welche sich durch Bildung eines schwer löslichen Körpers und die Erwärmung der Flüssigkeit bemerkbar macht. Zur Vollendung der Reaction erhitzt man auf ca. 80°, säuert die Flüssigkeit schwach mit Salzsäure an und schüttelt nach dem Erkalten mit Aether aus, wobei etwa im Ueberschuss vorhandenes Toluylendiamin als Chlorhydrat in der wässrigen Flüssigkeit zurückbleibt.

Zur vollständigen Reinigung kann man das so erhaltene Methylpiaselenol ein oder zwei Mal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren.

Die Reaction zwischen Seleniger Säure und dem Diamin ist sehr empfindlich und lässt sich noch mit Substanzmengen ausführen, die weniger als ein Milligramm betragen. Das Selenol wird dabei durch seine Schwerlöslichkeit, seinen Geruch und die Bildung eines grünen Perjodides auf Zusatz von Jodjodwasserstoffsäure erkannt. Wenn

---

[1]) O. Widman, Journ. für prakt. Chem. 38, 185. Widman's Vorschläge dürften wohl recht geeignet sein, die sich immer mehrende Anzahl der N, S, Se u. s. w. haltigen Ringe in einheitlicher Weise zu benennen. Nur in einem Falle scheint Widman's Princip etwas zu radical zu sein. W. unterscheidet die Pyridinähnlichen von den Chinolinähnlichen resp. die Pyrrol- von den Indolähnlichen Körpern lediglich durch Zufügung der Silbe »Phen« zu dem Namen der einringigen Substanz. Es dürfte sich empfehlen, um Verwechslungen vorzubeugen, hier eine prägnantere Unterscheidung einzuführen. Man könnte z. B. den Stickstoff in den Einringen durch »ald« (von Aldin) in den Zweiringen durch »az« ausdrücken. Also Mialdin und Miazin, Pialdselenol und Piazselenol oder einfacher, um den Zusammenstoss der Consonanten s und z zu vermeiden, Piaselenol u. s. w.

nicht schon andere sehr empfindliche Reactionen für Selenige Säure und Orthodiamine bekannt wären, würde sich die Reaction auch zum Nachweis dieser Körper verwenden lassen.

Die auf die oben erwähnte Weise rein dargestellte Verbindung krystallisirt in farblosen langen Nadeln, welche bei 72—73° schmelzen und bei 267° (uncor.) sieden. Ihr Geruch ist in der Kälte nur schwach, in der Wärme ziemlich intensiv chinoxalinähnlich. Die Base ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter löslich in Alkohol und sehr leicht löslich in Aether.

Ihre Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_7H_6N_2Se$
C	42.67	42.64 pCt.
H	3.09	3.05 »
N	14.47	14.21 »

Die Salze mit den Mineralsäuren sind sämmtlich gelb gefärbt und werden durch Wasser zerlegt; so giebt die Base z. B. mit concentrirter Schwefelsäure eine gelbrothe Lösung, welche beim Zusatz von wenig Wasser rein gelb wird und auf Zusatz von viel Wasser die freie Verbindung fallen lässt.

Das Chlorhydrat zeichnet sich durch seine Schwerlöslichkeit in concentrirter Salzsäure aus. Auch das Chlorplatinat, durch Zusatz von concentrirter Platinchloridlösung zu einer Auflösung der Base heisser starker Salzsäure erhalten ist schwerlöslich in überschüssiger Säure.

Man erhält es in rothgelben Nädelchen, welche durch Wasser zerlegt werden und welche die Zusammensetzung $(C_7H_6N_2Se)_2H_2PtCl_6$ besitzen.

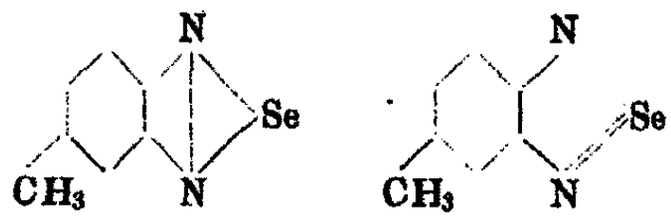
	Gefunden	Berechnet
Pt	24.27	24.16 pCt.

In seinen Reactionen hat das Methylpiaselenol vielfach Aehnlichkeit mit den Chinoxalinbasen. So ist es z. B. gegen Oxydationsmittel wie concentrirter Salpetersäure oder Kaliumchromat und Schwefelsäure auch in der Wärme beständig, während es von reducirenden Substanzen leicht verändert wird. Zinnchlorür und Salzsäure zerlegen die Verbindung glatt in Diamidotoluol und Selen, welches sich als rother Niederschlag in der sauren Flüssigkeit abscheidet. Durch Kochen mit Zinn und concentrirter Salzsäure wird gleichfalls Diamin gebildet, während das Selen in Form von Selenwasserstoff entweicht.

Mit Brom in Chloroformlösung entsteht, ähnlich wie bei vielen Chinoxalinen, ein schwer lösliches, gelb gefärbtes Perbromid, das beim Liegen an der Luft oder beim Erwärmen mit Wasser in ein weisses Bromsubstitutionsproduct übergeht. Fügt man concentrirte Jodwasserstoffsäure, welche Jod gelöst enthält, zu einer Auflösung der Base, so

fällt ein grüner jodhaltiger Niederschlag aus. Derselbe giebt beim längeren Kochen mit Wasser alles Jod, unter Zurücklassung von Piaselenol, ab; beim Umkrystallisiren aus Jodkaliumlösung werden gelbliche Blättchen erhalten.

Die Constitution der Selenbase kann mit Hülfe des Umstandes, dass sie weder mit salpetriger Säure, noch mit Essigsäureanhydrid reagirt, festgestellt werden. Es folgt aus dieser tertiären Natur der Verbindung, dass die vier Wasserstoffatome des Diamins, welche beim Uebergang in das Selenol austreten, den beiden NH_2-Gruppen entstammen und dass das eintretende Selenatom die freien Affinitäten der beiden Stickstoffatome sättigt, wobei nicht ausgeschlossen ist, dass eine theilweise gegenseitige Neutralisation der freien Stickstoffvalenzen stattfindet. Man kommt demnach zu den folgenden zwei möglichen Constitutionsformeln für das Methylpiaselenol:



Erwähnenswerth ist noch, dass die Verbindung ziemlich stark giftig ist; es wurde beispielsweise ein kleiner Hund durch eine Dose von 0.4 g innerhalb weniger Stunden getödtet.

Jodmethylat des Methylpiaselenols.

Bei der Behandlung der Selenbase mit Jodmethyl im geschlossenen Rohr bei 100° findet eine theilweise Verharzung statt, ausserdem findet man als Reactionsproduct eine metallglänzende, braunschwarze, sehr schwer lösliche Verbindung, welche vielleicht identisch ist mit dem nachher erwähnten Perjodid der Ammoniumbase. Da die Ausbeuten schlecht sind, wurde der Versuch nicht wiederholt, zumal man die Ammoniumbase auf andere Weise in guter Ausbeute erhält. Bringt man nämlich in eine concentrirte wässerige Lösung von Methyltoluylendiamin, $C_7H_6(NHCH_3)NH_2$, die berechnete Menge, d. h. ein Molekül SeO_2, so findet Reaction statt unter Bildung einer intensiv gelbroth gefärbten Lösung. Diese Lösung enthält allem Anscheine nach die in Wasser sehr leicht lösliche Ammoniumbase, $C_7H_6N_2Se.CH_3OH$; es müssen jedoch noch analytische Belege hierfür erbracht werden. Durch Zusatz von Mineralsäuren entstehen die gelb gefärbten Salze der Ammoniumbase, welche ebenfalls leicht löslich sind. Schwerlöslich sind nur das Chlorplatinat und das Perjodid; letzteres fällt auf Zusatz von Jodwasserstoffsäure zu der wässerigen Lösung der Ammoniumbase in schillernden braunen oder blauschwarzen Krystallen aus und lässt sich aus Jodkaliumlösung umkrystallisiren. Das zweimal krystallisirte Pro-

duct ergab bei der Jodbestimmung die Zahlen J = 69.8 pCt. und 70.1 pCt. und hat vielleicht die Zusammensetzung $(C_7H_6N_2SeCH_3)J_3.JH$. Diese Formel verlangt nämlich einen Jodgehalt von 70.38 pCt.

Naphtopiaselenol, $C_{10}H_6N_2Se$.

α-β-Naphtylendiaminsulfat löst sich bei Gegenwart von essigsaurem Natron leicht in heissem Wasser auf. Fügt man zu einer solchen Lösung selenige Säure, so erstarrt dieselbe sofort zu einem Brei bräunlich gefärbter Nädelchen, welche aus dem Piaselenol der Naphtalinreihe bestehen.

Durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man ganz schwach bräunliche Nadeln, deren Färbung aber wahrscheinlich minimalen Mengen eines schwer zu entfernenden Farbstoffes zuzuschreiben ist.

Der Schmelzpunkt der Verbindung, welche in Wasser schwer löslich, in Alkohol mässig löslich und in Aether leicht löslich ist, liegt bei 128—129°. Ihre Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6N_2Se$
C	51.96	51.52 pCt.
H	3.09	2.58 »
N	11.81	12.02 »

Das Naphtopiaselenol löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv gelbrother Farbe, welche beim Zusatz von wenig Wasser in Gelb übergeht. Durch Zusatz von viel Wasser wird das Sulfat, wie die übrigen ebenfalls gelb gefärbten Salze der Mineralsäuren, zerlegt.

Fügt man Salpetersäure zu einer Auflösung der Base in starker Schwefelsäure, so wird ein gelber Nitrokörper erzeugt.

In seinem übrigen Verhalten gleicht der Körper sehr seinem Homologen aus der Toluolreihe. So ist er z. B. gegen oxydirende Agentien sehr beständig, während er durch Reductionsmittel, wie Zinnchlorür und Salzsäure, glatt in metallisches Selen und Naphtylendiamin zerlegt wird.

Ich gedenke die Reaction der Orthodiamine auch mit den Sauerstoffverbindungen anderer Metalloïde weiter zu verfolgen.

Freiburg, 14. März.

Prof. Baumann's Laboratorium.

178. V. Merz und E. Holzmann: Ueber Entstehungsverhältnisse des Bromwasserstoffs und Jodwasserstoffs.

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

Bromwasserstoff.

V. Merz und W. Weith[1]) theilten schon vor geraumer Zeit mit, dass bei der Verbrennung von bromhaltigem Wasserstoff in der Luft auch sehr reichlich Bromwasserstoff gebildet werde.

Die Synthese des Bromwasserstoffs aus seinen Elementen wird nun noch viel besser ersichtlich, wenn man trockenen Wasserstoff über in einem Destillirkolben kochendes Brom und dann — nunmehr mit Bromdampf beladen — in ein auf kurzer Strecke glühendes Rohr mit einer oder zwei Kugeln leitet. Das Gas-Dampfgemisch fängt an der glühenden Stelle Feuer (diese zweckmässig dicht vor der einen Kugel) und es lässt sich unschwer eine 2 und mehr Zoll lange Feuerzunge erhalten, welche event. auch durch die Kugelbehälter setzt und sich in diesen hübsch abhebt.

Natürlich entsteht ausgiebig Bromwasserstoff. Der in die Luft austretende Gasstrom erzeugt sehr rasch weisse, dichte, umfangreiche Wolken.

Auf die äussere Wärmezufuhr kann verzichtet werden, sobald das Wasserstoff-Bromdampfgemisch brennt; seine Flamme — richtig gespeist — erhält sich ohne Weiteres. Allerdings aber erlischt sie bei allfälligen Unregelmässigkeiten der Bromdampf- oder Wasserstoffentwicklung ziemlich leicht oder sie schlägt zurück bis in den Bromkolben — übrigens mit nur geringem Zischen, relativ langsam und so zu sagen ohne alle Erschütterung.

Die Wasserstoff-Bromflamme zeigt auch bei überwiegendem Wasserstoff eine deutlich gelbe Farbe. Momentan gelingt es wohl, den Bromwasserstoffstrom von allem Brom frei zu erhalten, doch mischen sich ihm Bromspuren sehr leicht wieder ein. (Probe mit Jodkalium und Stärkekleister.)

Spätere Versuche führten zu noch einer anderen geeigneten Demonstrationsweise der Bromwasserstoffbildung.

Taucht man nämlich eine Wasserstoffflamme in einen Kolben (circa $^2/_3$—$1^1/_2$ Liter Inhalt), zu dem Brom herauskocht, so erlischt sie nicht bei richtiger Bromdampfentwicklung. Eventuell kann die zuerst erloschene Flamme an dem meistens dafür an der Mündung oder im Hals des Kolbens entstandenen Feuer wieder entzündet und hierauf normal eingestellt werden. Sie wächst bei der

[1]) Diese Berichte VI, 1519.

Wasserstoff-Bromreaction sehr bedeutend — auf den 2- ja 3- und $3^1/_2$-fachen Betrag der ursprünglichen Höhe.

Nach einem modificirten und dem wohl bequemsten Verfahren bringt man in einen mit Luft oder besser mit reinem Sauerstoff gefüllten Kolben (Dimensionen wie oben) die erforderliche Brommenge, dann sofort die Wasserstoffflamme und erhitzt auch gleich. Der Wasserbildung folgt die Bildung von Bromwasserstoff mit mächtigem Anschwellen der Flamme. Unterlässt man die Zufuhr von Bromdampf, so schrumpft die Flamme in der umgebenden Bromwasserstoffatmosphäre, wie der Bromdampf abnimmt, mehr und mehr zusammen und erlischt nach einigem Flackern. Wird aber das Brom — offenbar dem unmittelbar zuvor — jäh erhitzt, so geht auch die Flamme sehr rasch und bis zum vollen Lodern in die Höhe.

Nach bereits Gesagtem braucht kaum mehr erwähnt zu werden, dass die Wasserstoff-Bromflamme auch in einem, bis an das enge Abzugsrohr gesperrten Destillationsgefäss (geräumiger Destillations-Kolben) mit kochendem Brom ganz ohne Hemmniss brennt. Doch scheint die Flamme bei ausgesetztem Erwärmen des Broms hier rascher zu erlöschen. Der unter diesen Verhältnissen mehr stagnirende Bromwasserstoff mag wohl die Ursache sein. Im Ganzen überhaupt verdient ein Destillirkolben mit nicht zu hoch gelegenem, am besten dem Behälter selbst eingefügtem Abzugsrohr den Vorzug.

Noch ist zu erwähnen, dass sich bei den Versuchen mit der Wasserstoff-Bromflamme im offenen Kolben hie und da ein ziemlich lauter tremulirender Ton einstellt, die Flamme flackert dann heftig und erlischt meistens rasch. Die Gas- und Dampfmischung im Kolben muss wohl in stehende Schwingungen hinein gerathen. Der lästige Vorgang kehrt mit einer neuen Flamme wieder. Am einfachsten wird ein anderer Kolben genommen.

Die so leicht erfolgende Bildung von Bromwasserstoff aus seinen Elementen ladet zu ihrer Benutzung auch als Darstellungsmethode ein.

August Harding[1]) beschreibt nun schon vor mehreren Jahren ein solches Verfahren. Doch ist der von ihm angewandte Apparat, wenigstens behufs der bequemen, raschen Bereitung kleinerer Bromwasserstoffsäuremengen, allzusehr complicirt.

Die Darstellung von Bromwasserstoffsäure gelingt nun auch gut, wenn man einen ganz raschen Wasserstoffstrom, mit vielem Bromdampf gemischt (dieser im Destillirkolben zu erzeugen), nach einander

a) durch eine im kurzen Verbrennungsofen mässig glühende Glasröhre (Röhre für Elementaranalyse),

b) durch eine dreifach tubulirte Woulf'sche Flasche, in die ein zweiter Strom Wasserstoff mündet, hierauf sammt diesem

[1]) Diese Berichte XIV, 2085.

c) durch ein zweites kurzes, glühendes Glasrohr und dann in kalt gehaltenes Wasser leitet.

Die eingefügte Woulf'sche Flasche gestattet die Bromdampfzufuhr aus dem Siedegefäss zu normiren, gemäss der geringeren oder stärkeren Färbung durch den noch unverbundenen Dampf. Bei nur schwacher Färbung enthält der Gasstrom, nachdem er auch das zweite glühende Rohr passirt hat, kein freies Brom mehr. Man erhält so farblose, schliesslich stark rauchende Bromwasserstoffsäure.

Dessenungeachtet mag, noch grösserer Sicherheit halber, kein Schaden sein, den Bromwasserstoff, wie bei Harding's Verfahren, auch über ein Absorptionsmittel des Bromdampfs (metallisches Antimon) und dann erst in's Wasser gehen zu lassen.

Versuche der Bromwasserstoffsynthese, unter Benutzung nicht leerer sondern mit Bimstein, besser mit Holzkohle beschickter Glasröhren sprechen dafür, dass die Synthese in dieser Weise noch leichter vollständig wird. Auf ein paar Punkte kommt es ziemlich an.

Das Abzugsrohr des Destillationskolbens mit Brom soll ein paar Zoll in das Glührohr hineingehen und von der Kohlenschicht einige Zoll abstehen. Es darf fast stürmisch Wasserstoff und sehr lebhaft Bromdampf entwickelt werden. Die Dampf-Gasmischung entzündet sich schon im Abzugsrohr oder wenigstens an dessen Mündung. Sie bildet einen fast steif aussehenden, gelben Feuerstrahl, welcher die ziemlich abstehenden Kohlen mitunter doch erreicht und sie in relativ lebhafte Gluth versetzt.

Völlige Hydrirung des Broms gelingt am sichersten unter diesen Umständen. Eventuell verschwindet der starke Gasstrom, nachdem er die beiden glühenden Röhren mit Kohle passirt hat, fast rückstandslos im vorgelegten Wasser, ohne dass dieses sich färbt. Doch ist die Gefahr einer Einmischung von freiem Brom dann gross und man hat für überschüssigen Wasserstoff zu sorgen.

Jodwasserstoff.

Nach den Angaben beinahe aller neuerer Lehrbücher, so desjenigen von Roscoe und Schorlemmer (1877), von Wislicenus (1877), von V. v. Richter (1889), von Wenghöffer (1884) u. s. w. wäre anzunehmen, dass Jod und Wasserstoff nur in Gegenwart von erhitztem Platin aufeinander wirken.

K. Heumann jedoch gedenkt in seiner »Anleitung zum Experimentiren bei Vorlesungen über unorganische Chemie« (1876) eines Verfahrens, um die Bildung des Jodwasserstoffs ohne weiteres aus den Elementen und bei nur schwacher Glühhitze zu zeigen.

Besonderes Interesse erregen namentlich die Mittheilungen W. B. Courtois's, des Entdeckers vom Jod, über das Verhalten dieses Körpers zum Wasserstoff.

Courtois[1]) sagt:

»L'iode n'éprouve non plus aucune action par le passage sur le charbon rouge de feu, mais l'hydrogène opère un changement complet dans les apparances de cette substance.

Si l'on fait traverser le tube rouge par un mélange d'hydrogène et d'iode parfaitement sec ou humide, en vapeur, la couleur violette disparaît, on en voit plus aucunes traces, et on recueuille un gaz incolore dont une partie est promptement absorbée par l'eau et l'autre partie se trouve de l'hydrogène pur.

L'eau dans laquelle le gaz absorbable s'est fixé est devenue très-acide, elle a pris une couleur rouge assez foncée, et s'est échauffée sensiblement«.

Wir haben, zuerst ohne Kenntniss der Angaben Courtois's und Heumann's, verschiedene Versuche der Jodwasserstoffsynthese vorgenommen, namentlich behufs der Verwerthung in Vorlesungen.

Jod wurde im Destillirkölbchen verflüchtigt und im Gemenge mit trockenem, stark überschüssigem Wasserstoff durch ein kurzes Verbrennungsrohr geleitet, welches im Gasfeuer lag, für gewöhnlich Bimstein enthielt (Vergrösserung der glühenden Oberfläche) und in eine kalt gehaltene, doppelt tubulirte und mit einer Gasentwickelungsröhre versehene Vorlage mündete.

Bei anderen Versuchen diente an Stelle des Kölbchens und des Verbrennungsrohrs eine schwer schmelzbare Röhre mit 2 Kugeln. Das in die eine Kugel gebrachte und im Wasserstoffstrom verdampfte Jod strich durch den erhitzten Röhrenantheil zwischen den beiden Kugeln, die erhitzte zweite Kugel und event. zugleich über Bimstein. Doch scheint dieser keinen grossen Einfluss zu haben.

Wurde verhältnissmässig stark geglüht, so sammelte sich in der Vorlage beziehungsweise im kalten vordern Theil der Zweikugelnröhre blos sehr wenig Jod an, aber es entwich sehr reichlich Jodwasserstoff.

Bei nur schwachem Glühen war eine Umkehrung dieses Verhältnisses nicht zu übersehen.

Der von Courtois erwähnte farblose Zustand des Joddampf-Wasserstoffgemisches zeigte sich nur bei ziemlich hoher Temperatur. Kohlendioxyd an Stelle des Wasserstoffs löschte unter sonst gleichen Umständen die violette Joddampffarbe nicht aus.

Das Gemenge aus Jodwasserstoff und überschüssigem Wasserstoff ist nie ganz frei von mitgeführten Jodstäubchen. Wasser wird durch das eingeleitete Gas dunkel gefärbt, wie ja schon Courtois beobachtet hat.

Willkommener Weise entzieht reine trockene Baumwolle dem Gasstrom alle eingemischten Jodtheilchen. Man leitet ihn daher aus

[1]) Ann. de chemie 88, 305 (1813).

früher erwähnter Vorlage eventuell aus der Zweikugelnröhre durch ein mässig kurzes mit Baumwolle gefülltes Glasrohr. Das so filtrirte Gas bildet an der Luft in ihrer ganzen Ausdehnung rein weisse Wolken und auch die wässerige Lösung ist absolut farblos [1]).

Da sich Joddampf bei hinlänglich hoher Temperatur mit überschüssigem Wasserstoff (nicht mit Kohlendioxyd) vollständig entfärbt, so geht er wahrscheinlich auch vollständig in Jodwasserstoff über. Von diesem dissociirt sich jedoch ein Theil beim Sinken der Temperatur.

Nicht ohne Interesse war, wenigstens vergleichsweise zu ermitteln, wie sich die wirklichen Ausbeuten an Jodwasserstoff gestalten, wenn verschiedene Hitzgrade eingehalten, aber sonst übereinstimmend gearbeitet wird.

Zu jedem Versuch dienten 3 g Jod. Sie wurden im Destillirkolben oder im Zweikugelnrohr in einem trockenen, nach Möglichkeit immer gleichen Wasserstoffstrom langsam, in 15—20 Minuten, verflüchtigt und das Gas-Dampfgemisch entweder:

I. bis zur beginnenden Rothgluth, oder

II. bis zur mässigen Rothgluth (gute Elementaranalysentemperatur; violette Farbe kaum oder nicht erkennbar), oder

III. so hoch erhitzt als in diesem letzten Fall speciell das schwer schmelzbare Verbrennungsrohr es gestattete.

Der Gasstrom ging schliesslich über Baumwolle und bei jedem Versuch in $^1/_2$ Liter vorgelegtes destillirtes, kaltes Wasser. Ausnahmlos farblose Lösungen. Jeweilen 50 ccm dienten zur Ermittelung des Jodgehaltes (Jodsilberfällung).

Nachfolgende Zahlenwerthe geben das: I. bei beginnender Rothgluth, II. bei mittelhoher, III. hoher Temperatur umgewandelte Jod an in Procenten der ursprünglichen Menge. Sub a und b mitgetheilte Resultate wurden a) bei Anwendung eines Siedekölbchens und Verbrennungsrohrs, b) einer Zweikugelnröhre erhalten. Die Apparate enthielten Bimstein.

	a		b		
I.	18.3	16.6	17.3	20.1	pCt.
II.	78.1	79.0	84.5	83.2	»
III.	82.7	81.3	—	—	»

Bei weiteren zwei Versuchen wurde die eine hintere Hälfte des Verbrennungsrohres hoch, die vordere Hälfte nur schwach erhitzt. In Jodwasserstoff übergegangenes Jod 74.9 und 70.0 pCt.

---

[1]) Behufs der Demonstration im Vorlesungsversuche wird auf den in Wasser gelösten oder auf den gasförmigen Jodwasserstoff mit rother, rauchender Salpetersäure reagirt oder man erhitzt das Gasgemisch im Glaskolben. Dort Ausscheidung von dunklem Jod, hier Entwicklung der Joddampffarbe.

Hohe Temperatur, wenigstens in Grenzen, fördert ohne Zweifel die Hydrirung des Jods.

Dieser Vorgang erinnert an die Bildung z. B. des Platinchlorids und Platinbromids aus ihren Elementen unter verwandten Umständen und ist für ihn wohl auch dieselbe Erklärung zulässig. Selbständig gewordene Jodatome und ihrem Zerfall nahe gekommene Jodmoleküle werden auf den Wasserstoff leichter einwirken, als Moleküle in einem von der Dissociation noch weit abstehenden Zustande.

Brom, Jod und Natrium.

Hier gelegentlich noch ein paar Beobachtungen.

Nach V. Merz und W. Weith [1]) wirkt Brom auf Kalium schon bei Lufttemperatur unter Verpuffung ein, lässt aber Natrium ganz unverändert. Auch sogar bei 200° soll noch keine beträchtliche Reaction stattfinden.

Wir haben nun Natrium einerseits mit reinem, andererseits mit stark jodhaltigem Brom, je 6 Stunden, auf 200, 250 und 300° erhitzt, ohne dass es viel mehr als oberflächlich corrodirt wurde.

Jod und Natrium verhielten sich nicht anders auch bei 350—360°.

Natrium, welches seit Sommer 1873 in Brom unter Verschluss aufbewahrt wird, ist völlig blank geblieben. Die Zeit scheint hier gar nicht in Betracht zu kommen.

Zürich. Universitätslaboratorium.

---

179. Lothar Meyer und Karl Seubert: Die Einheit der Atomgewichte.

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

Eine von Hrn. B. Brauner in den Chem. News vom 28. December v. J. veröffentlichte Abhandlung »The Standard of Atomic Weights«, über welche auch in diesen Berichten [2]) referirt wurde, veranlasst uns, auf die wiederholt besprochene [3]) Frage der Einheit der Atomgewichte nochmals zurückzukommen.

Wir werden uns darauf beschränken, die von Hrn. Brauner berührten Punkte einer Erörterung zu unterziehen, bezüglich der experi-

---

[1]) Diese Berichte VI, 1518.

[2]) Diese Berichte XXIII, 85 Ref.

[3]) S. namentl. diese Berichte XVIII, 1089—1104; auch Seubert, Naturforscher 1888, 295, 311.

mentellen Grundlagen der Discussion aber theils auf unsere Zusammenstellung der Atomgewichtsbestimmungen[1]), theils, für die neuesten Arbeiten, auf die betreffende Literatur zu verweisen.

Wir haben schon früher nicht allein, wie das Referat sagt, »anerkennen müssen«, dass mit der genaueren Bestimmung des Verhältnisses zwischen den Atomgewichten von Sauerstoff und Wasserstoff gegebenenfalls eine Umrechnung fast aller anderen Atomgewichte vorzunehmen sei, sondern wir haben dies stets als selbstverständlich angenommen und uns »als die ersten dazu bereit« erklärt[2]). Bei Erscheinen der neueren Arbeiten[3]) auf diesem Gebiete stellten wir uns daher vor allem die Frage, ob auf Grund derselben eine Aenderung dieser Verhältnisszahl geboten erscheine und mussten dies nach sorgfältiger Ueberlegung entschieden verneinen. Die sämmtlichen Versuche, die sich auf Wägungen oder Messungen der beiden Elemente Wasserstoff und Sauerstoff im freien gasförmigen Zustande stützen, sind zweifellos mit erheblichen Fehlern behaftet. Für die Arbeit von Cooke und Richards hat dies Lord Rayleigh nachgewiesen, wodurch das erst erhaltene Resultat 15.953 auf 15.869 hinunterging. Da aber die Versuche von Scott, van der Plaats und Lord Rayleigh, sowie die Correction der Regnault'schen Werthe durch Crafts[4]) für das Verhältniss des Wasserstoffs zum Sauerstoff die Werthe 1 : 16.01, 15.95, 15.911, 15.939, 15.912 und 15.884 ergeben, so ist doch wohl der Verdacht gerechtfertigt, dass noch weitere Fehlerquellen hier ihren Einfluss geltend machen, bis zu deren Entdeckung eine sichere Auswahl unter diesen Zahlen nicht getroffen werden kann. Von all' den neueren Versuchen zur directen Bestimmung des Verhältnisses zwischen Wasserstoff und Sauerstoff bleiben dann nur noch jene von Keiser übrig, in denen die Wägung oder Messung des gasförmigen Wasserstoffs durch dessen Gewichtsbestimmung als Palladiumwasserstoff umgangen wurde. Aus den Versuchen von Keiser ergiebt sich die Mittelzahl O = 15.95, als Minimum 15.94, als Maximum 15.96. Es ergänzen sich diese Ergebnisse mit den älteren von Dumas und

---

[1]) Die Atomgewichte der Elemente. Leipzig 1883, Breitkopf & Härtel.

[2]) Diese Berichte XVIII, 1097.

[3]) Stas 1876, veröffentl. 1882, Mém. de l'Acad. Belg. 48, 20, 30, mitgetheilt von v. d. Plaats 1885, so auch Ann. chim. phys. [6] 7, 515, (1886); v. d. Plaats 1886, das. S. 529, Anm.; Scott 1887, Roy. Soc. Proc. 42, 396; Chem. News 56, 173; Cooke und Richards 1888, Amer. Chem. Journ. 10, 81 und 191; E. H. Keiser 1888, Amer. Chem. Journ. 10, 249; Lord Rayleigh 1888, Roy. Soc. Proc. 43, 356.

[4]) Compt. rend. 106, 1662.

von Erdmann und Marchand zu einer vollständigen Synthese des Wassers mit einem Fehler von nur 0.007 pCt.[1]).

Der als Mittelzahl aus den von Hrn. Brauner angeführten Bestimmungen sich berechnende Werth 15.94 liegt der obigen Zahl ebenfalls sehr nahe, ist aber eher zu niedrig. Es differiren also der frühere Werth 15.96, das Mittel der Keiser'schen Versuche 15.95, und das allgemeine Mittel 15.94 der neueren Versuche nicht um mehr, als die Versuchsfehler einer und derselben Reihe von Bestimmungen betragen. Berücksichtigt man die Zahl der Versuche, so ergiebt sich als Mittel aus den Ergebnissen der beiden zuverlässigsten Methoden die Zahl 15.96. Angesichts dieser Sachlage unterliegt es für uns keinem Zweifel, dass auch heute noch auf Grund der experimentellen Bestimmungen das Verhältniss

$$O : H = 15.96 : 1$$

als das richtigste anzusehen ist. Das gleiche gilt für die zunächst auf Sauerstoff bezogenen und von diesem mittelst obiger Zahl auf den Wasserstoff als Einheit umgerechneten Atomgewichte, denn die natürlichste Einheit unserer Atomgewichte ist unstreitig das kleinste derselben, das des Wasserstoffs.

Das oben angeführte Verhältniss zwischen Sauerstoff und Wasserstoff wird wie von Marignac so auch von Hrn. Brauner anscheinend zur Zeit anerkannt, dagegen von ihnen befürwortet, das Atomgewicht des Sauerstoffs $O = 16$ zu setzen, wodurch jenes des Wasserstoffs $H = 1.0025$ wird. Untersuchen wir nun die Gründe näher, welche hierfür und gegen die Werthe $O = 15.96$ und $H = 1$ geltend gemacht werden.

Zunächst soll eine Unsicherheit mehr in die Atomgewichtsbestimmungen hineingetragen werden, wenn die, wohl schon nicht ohne Fehler auf Sauerstoff bezogenen Werthe nun nochmals mittelst einer vielleicht unrichtigen Zahl auf Wasserstoff umgerechnet werden. Dieser auf den ersten Anblick einleuchtende Grund verliert bei eingehender Kenntnissnahme und Würdigung der wirklichen Sachlage sehr viel von seinem Gewichte.

Das Verhältniss zwischen Sauerstoff und Wasserstoff ist im Grunde genommen, wie die vorstehende Besprechung des Gegenstandes erkennen lässt, nicht gar so ungenügend bestimmt, wie dies meist dargestellt wird, vielmehr dürfte die wirkliche Unsicherheit höchstens 0.01 Einheiten oder 0.06 pCt. des Werthes betragen. Aber selbst wenn man mit Hrn. Brauner die extremen Werthe 16.01 und 15.869 ebenso wie alle zwischenliegenden als Basis der Berechnung zulassen will, erscheint die Sachlage noch nicht so schlimm. Er zeigt die ver-

---

[1]) Naturforscher 1888, 296.

meintliche Unsicherheit des heutigen Zustandes an zwei Beispielen, nämlich dem Antimon, dessen Atomgewicht dann zwischen 118.93 und 119.99 schwankt, und dem Uran, das gar von 237.65 bis auf 239.76 hinaufgehen kann. Das sieht sich nun allerdings nicht hübsch an, betrachtet man aber von dem gleichen Standpunkte aus, nämlich unter Gewährung des gleichen Stimmrechtes an alle Versuchsreihen die Atomgewichtsbestimmungen überhaupt, so zeigt sich, dass für die meisten Atomgewichte die weitaus grössere Unsicherheit schon in ihrer Beziehung auf Sauerstoff steckt. So schwanken, um bei den oben angeführten Beispielen zu bleiben, die Werthe[1]) für Antimon zwischen 119.5 und 128.7, jene für Uran zwischen 233.5 und 251.11. Man wird zugeben, dass diesen Zahlen gegenüber die Differenzen 1.03 und 2.11 noch harmlos erscheinen.

Wir nehmen aber das Recht der kritischen Sichtung und Verwerthung der einzelnen Versuchsreihen zur Ableitung einer vertrauenswürdigen Zahl, wie es in allen anderen Fällen geübt wird, auch hinsichtlich des Atomgewichtes des Sauerstoffs in Anspruch. Dann werden die Unsicherheiten, die dieser Quelle entstammen, in den meisten Fällen so unerheblich gegenüber jenen der einzelnen Versuchsreihen, dass ihr Vorziehen in die erste Stelle an den etwas derben Vergleich des Meisters Berzelius erinnert: »Mücken abseihen und Kameele verschlucken.«

Es wird ferner meist nicht genügend betont, dass das gegenseitige Verhältniss der zunächst auf Sauerstoff bezogenen Atomgewichtszahlen das nämliche bleibt, mag das Verhältniss des Sauerstoffs zum Wasserstoff so oder so angenommen werden.

So verhält sich das Atomgewicht des Kohlenstoffs zu jenem des Sauerstoffs immer genau wie 3 : 4, einerlei ob auf O = 16 bezogen C = 12 oder gegen O = 15.96 C = 11.97 gesetzt wird. Es ist daher z. B. bei Elementaranalysen im einen wie dem anderen Falle die gesuchte Menge Kohlenstoff aus der gefundenen Menge Kohlensäure stets durch Multiplication mit 3 : 11 zu berechnen. Dass in ähnlicher Weise eine grosse Zahl der befürchteten Nachtheile thatsächlich zu nichts zusammenschrumpft, liegt auf der Hand.

Das weitere Bedenken, dass die Beziehung des Sauerstoffs zum Wasserstoffe durch jede Neubestimmung geändert werden könne und damit eine Aenderung fast sämmtlicher übrigen Atomgewichte nöthig werde, wiegt gleichfalls nicht so schwer, als es zunächst scheinen mag.

---

[1]) Der leichteren Uebersicht wegen schon auf Wasserstoff = 1 umgerechnet.

Selbstverständlich muss diese Umrechnung vorgenommen werden, falls die ändernde Neubestimmung wirklich vertrauenswürdiger erscheint als ihre Vorgängerinnen, was aber in der Wirklichkeit nicht immer der Fall ist. Die experimentelle Prüfung der Frage nach dem Atomgewichte des Sauerstoffs hat, abgesehen von einzelnen mehr gelegentlich angestellten Versuchen, nahzu ein halbes Jahrhundert geruht, die zahlreichen Arbeiten der neuesten Zeit aber haben uns in ihrem Gesammtergebniss keine Aenderung des früheren Werthes gebracht. Und wenn eine solche nöthig geworden, so wäre doch, aller Wahrscheinlichkeit nach, deren Betrag so gering gewesen, dass er in einer ganzen Zahl von Fällen gegenüber den sonstigen Unsicherheiten hätte vernachlässigt werden können. Die Abänderungen, welche in den letzten Jahren an Atomgewichten infolge von Neubestimmungen ihrer directen oder indirecten Beziehung zum Sauerstoff anzubringen waren, sind ebenfalls zahlreich und der Grösse nach weit erheblicher als jene, welche die Umrechnung auf O = 16 statt O = 15.96 erfordert hätte. So wurde auf Grund von Versuchen aus neuester Zeit Magnesium von 23.94 auf 24.3, Zink von 64.88 auf 65.1, Osmium von 195 oder 198.6 auf 191 gesetzt, während die Beziehung auf O = 16 statt 15.96 die älteren Werthe nur in 24.01, 65.05 und 195.5 bezw. 199.1 pCt. verändert hätte.

Wir haben nie gezögert, wo genügende sachliche Gründe dafür vorlagen, Abänderungen der Atomgewichtswerthe ohne vorgefasste Meinung und ohne Rücksicht auf Bequemlichkeit vorzunehmen, wie eine Vergleichung unserer neuesten Atomgewichtstafeln [1]) mit der Zusammenstellung der Atomgewichte aus dem Jahre 1877 [2]) leicht erkennen lässt. Nicht weniger als 42 Elemente, abgesehen von den neuentdeckten, haben seither eine Abänderung der ihnen zugeschriebenen Atomgewichtswerthe erfahren; wir hoffen, dass weiter sich etwa nöthig erweisende Correctionen gleichfalls ohne besondere Schwierigkeiten oder Nachtheile durchzuführen sind.

Es wird ferner zu Gunsten der Annahme O = 16 geltend gemacht, dass viele Atomgewichte dann ohne merkbaren Fehler als ganze Zahlen angenommen werden könnten, wodurch die Berechnungen der Analysen erleichtert würden. Zunächst sei betont, dass die erstere Voraussetzung, soweit sie einer strengen Prüfung zugänglich ist, nicht zutrifft. Es zeigt sich dies in der nachfolgenden Zusammenstellung einer Anzahl von Atomgewichten, welche zu den best verbürgten zu rechnen sind:

---

[1]) I. Die Atomgewichte der Elemente (Alphabetisch geordnet. Plakat- und Octavformat) 1888.
II. Das natürliche System der Elemente. (Plakatformat) 1889.
Verlag von Breitkopf & Härtel, Leipzig.

[2]) Lothar Meyer, Moderne Theorien, 3. Aufl. S. 293.

		d.			d.
O	= 15.96	+ 0.04	O	= 16.00	—
Li	= 7.01	+ 0.01	Li	= 7.03	+ 0.03
Na	= 23.00	—	Na	= 23.05	+ 0.05
K	= 39.03	+ 0.03	K	= 39.11	+ 0.11
Ag	= 107.66	— 0.34	Ag	= 107.92	— 0.08
Ca	= 39.91	— 0.09	Ca	= 40.01	+ 0.01
C	= 11.97	— 0.03	C	= 12.00	—
N	= 14.01	+ 0.01	N	= 14.05	+ 0.05
S	= 31.98	— 0.02	S	= 32.06	+ 0.06
Cl	= 35.37	+ 0.37	Cl	= 35.45	+ 0.45
Br	= 79.76	— 0.24	Br	= 79.95	— 0.05
J	= 126.54	— 0.46	J	= 126.84	— 0.16

Die unter d aufgeführten Differenzen von den nächststehenden ganzen Zahlen lassen erkennen, dass nur für den Kohlenstoff, wenn wir von dem willkürlich als ganze Zahl gesetzten Sauerstoff absehen, die obige Annahme strenge Geltung hat, wogegen aber das Natrium sich von einer ganzen Zahl entfernt. Die übrigen dieser Atomgewichte nähern sich bei der Umrechnung auf O=16 zum Theil ganzen Werthen, zum Theil aber entfernen sie sich von solchen.

Für die weniger sicher bestimmten Werthe lässt sich wohl in den meisten Fällen unter den vorhandenen Versuchszahlen eine Combination treffen, die zu einer abgerundeten Zahl führt, sobald man von dieser Absicht geleitet zur Auswahl schreitet. Hierin erblicken wir eine grosse Gefahr: nicht die sachliche Prüfung der experimentellen Ergebnisse, sondern die einseitige Bevorzugung der gewünschten Grössen wird als Richtschnur bei der Auswahl der Atomgewichtswerthe dienen, sobald erst einmal hierin der Bequemlichkeit der kleine Finger geboten ist. Angesichts der grundlegenden Bedeutung unserer heutigen Atomgewichte für unsere Wissenschaft muss aber jede Rücksicht auf Bequemlichkeit schwinden. Wer Analysen oder andere stöchiometrische Ansätze möglichst rasch ausrechnen will, bedient sich entweder der Rechentafeln, oder er wird, wenn es auf besondere Genauigkeit nicht ankommt, je nach der Sachlage die Atomgewichtswerthe mehr oder weniger für den gegebenen Fall abrunden, viel ausgedehnter als dies durch die Berechnung auf O=16 erreicht werden kann. Während so für die Praxis nichts Nennenswerthes gewonnen wird, geht auf der anderen Seite für die Wissenschaft viel verloren. Mit der Annahme O=16 ist das auch von den Fürsprechern dieser Zahl anerkannte Verhätniss O:H=15.96:1 thatsächlich schon aufgegeben, denn die Verhältnisszahl H=1.0025, die Stas einmal benutzt hat, um die auf verschiedenen Wegen ausgerechneten Atomgewichte zu vergleichen, ist als Atomgewichtszahl ohne inneren Sinn und praktisch un-

brauchbar; sie würde, wollte man ihre Einführung den Chemikern zumuthen, unvermeidlich in kürzester Frist durch 1 ersetzt werden. Wäre auch der dadurch begangene Fehler nur in wenigen Fällen von practischer Bedeutung [1]), so ist er vom theoretischen Standpunkte aus betrachtet um so grösser. Er bedeutet ein Aufgeben des Grundsatzes, dass die chemische Forschung, unbeirrt durch Rücksichten auf Zeitersparniss oder die Ergebnisse der üblichen analytischen Verfahren [2]) die Atomgewichte, diese Fundamentalgrössen unserer heutigen Grundstoffe, mit thunlichster Schärfe zu bestimmen und zum Ausdruck zu bringen hat.

Einige weiter für die Annahme O=16 geltend gemachten Gründe mehr theoretischer Natur können wir ebenfalls nicht als stichhaltig anerkennen.

Hr. Brauner hält die Prout'sche Hypothese in ihrer »ursprünglichen, strengen (rough) Form« zwar nicht für richtig, spricht sich aber hinsichtlich seiner Stellung gegenüber ihren dehnbahren Modificationen nicht aus. Wir glauben aber nicht fehlzugehen in der Annahme, dass sowohl die eine wie die anderen noch zahlreiche offene oder heimliche Anhänger zählen, und erachten es daher am Platze, mit aller Entschiedenheit darauf hinzuweisen, dass weder die Prout'sche Hypothese selbst, noch eine ihrer Erweiterungen von Dumas und Anderen, durch die experimentelle Prüfung bestätigt wurden, soweit sie einer solchen überhaupt zugänglich sind [3]), mag man O=15.96 oder = 16 setzen. Jede Abänderung oder willkürliche Bevorzugung irgend einer Zahl auf Grund einer solchen durch die Thatsachen widerlegten Hypothese ist unstatthaft. Die Annahme O=16 kommt aber in Wirklichkeit auf nichts anderes hinaus, als auf die Annahme der Prout'schen Hypothese, wenn auch zunächst nur für diesen einen Fall, bei dem es aber sicher nicht sein Bewenden haben würde.

Die Befürchtung des Hrn. Brauner endlich, es möchte »paradox erscheinen, die Atomgewichte der Elemente, »Constanten der Natur« zu nennen«, während sie doch je nach dem für Sauerstoff gewählten Werthe wechseln, vermögen wir nicht zu theilen. Wir glauben nicht, dass sie in ihrer Eigenschaft und ihrem Ansehen als solche durch gelegentlich nothwendig werdende Abänderungen der für sie angenommenen Zahlenwerthe einbüssen. Das Ideal unveränderlicher Werthe für dieselben wird auch nicht erreicht, wenn O unveränderlich = 16 angenommen wird, so wenig als mit H=1, denn es ist das unvermeidliche Loos aller experimentirenden Wissenschaft, dass die von ihr gefundenen

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 1095.
[2]) Diese Berichte XXI, 2130.
[3]) Naturforscher 1888, S. 319.

Grössen nur innerhalb der bald enger, bald weiter gezogenen Fehlergrenzen genau bestimmt sind. Diese Unvollkommenheit unserer Versuche und der aus ihnen abgeleiteten Atomgewichtszahlen hindert und verbietet uns aber nicht, die wahren Atomgewichte der Elemente auch als wahre Constanten der Natur aufzufassen und zu würdigen.

Das Resultat dieser Betrachtungen fassen wir zum Schlusse dahin zusammen:

1) Der Werth 15.96 für das Atomgewicht des Sauerstoffs als Einheit, ist auch heute noch der am meisten verbürgte und desshalb allen übrigen für diese Grösse in Betracht kommenden vorzuziehen.

2) Der Vorschlag, das Atomgewicht des Sauerstoffs unveränderlich $=16$ zu setzen und diese Zahl zur Norm (standard) aller übrigen Atomgewichte zu machen, bietet keine Vorzüge, die es rechtfertigen könnten, von der naturgemässen Wahl des kleinsten Atomgewichtes als Einheit abzugehen. Es ist daher auch ferner der Wasserstoff $H=1$ zu setzen.

Tübingen, im März 1889.

---

180. Lothar Meyer: Nachträgliches über Luftbäder.

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

Die von mir 1883 in diesen Berichten[1]) beschriebenen Luftbäder haben seither einige Aenderungen erfahren, deren Angabe vielleicht manchem Mitgliede der Gesellschaft willkommen ist, obgleich einige dieser Aenderungen schon durch das Preisverzeichniss und die Lieferungen des Mechanikers Edmund Bühler hier bekannt geworden sind.

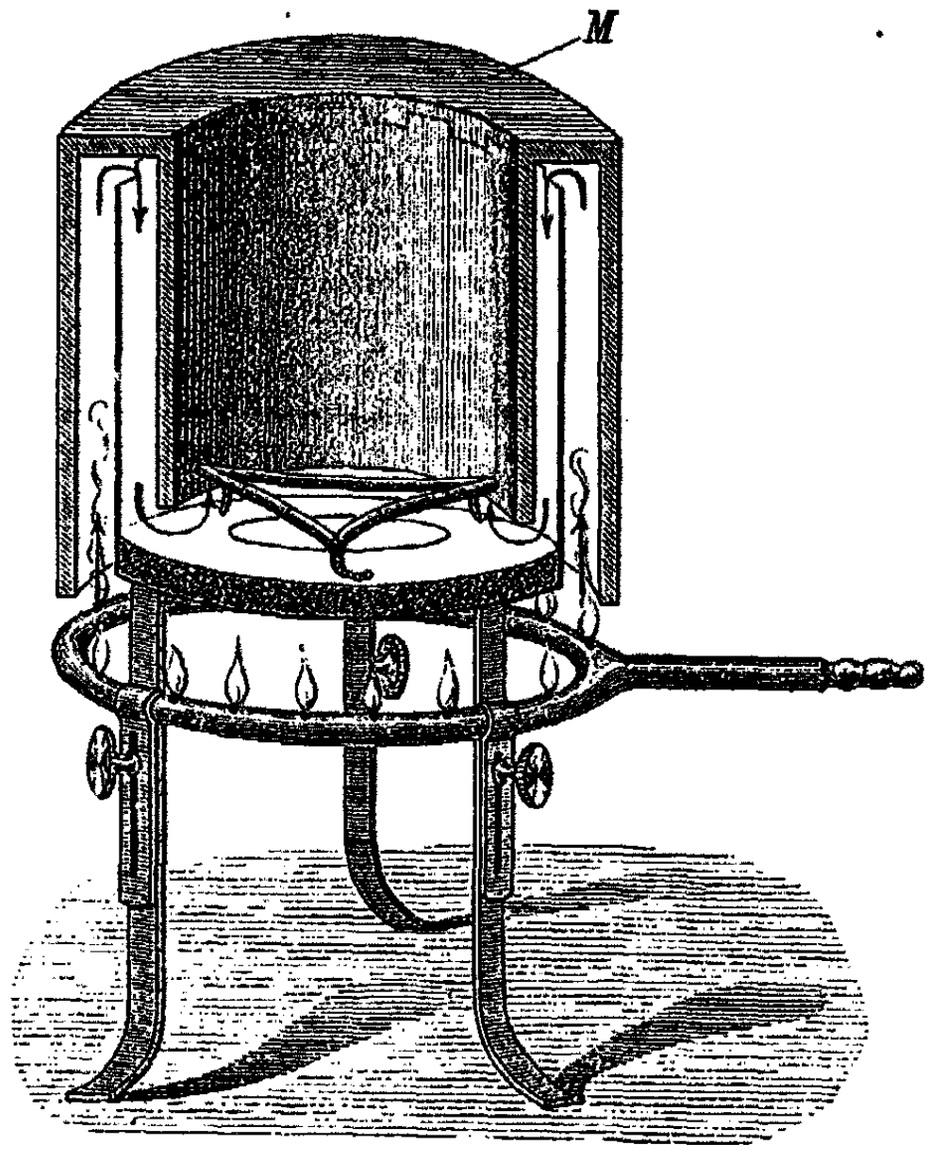
Zunächst habe ich es zweckmässig gefunden, den Mantel *M* des runden Luftbades, Fig. 1, aus Thon herstellen zu lassen, wodurch der Apparat sich viel billiger stellt und ausserdem das lästige Abblättern des Kupferoxydes von der heissen Wand vermieden wird. Das Gestell, welches den Mantel trägt, ist aus Eisen. In dem doppelten Boden desselben lasse ich in der Regel eine durch einen Deckel verschliessbare Oeffnung anbringen. Soll das Luftbad zum Erhitzen von Kolben oder Retorten u. dgl. dienen, so werden die Gefässe einfach in den Innenraum auf ein Dreieck eingesetzt. Es wird dadurch das lästige Anbrennen fester Stoffe und damit auch das Springen der Kolben etc.

---

[1]) Diese Berichte XVI, 1087.

fast absolut vermieden. Bei der Skraup'schen Chinolinsynthese z. B. haben sich diese Luftbäder sehr gut bewährt, besonders zum andauernden Erhitzen, nachdem die erste heftige Reaction vorüber ist; ferner zur Destillation im Wasserdampf u. s. w. Ich bemerke aber

Fig. 1.

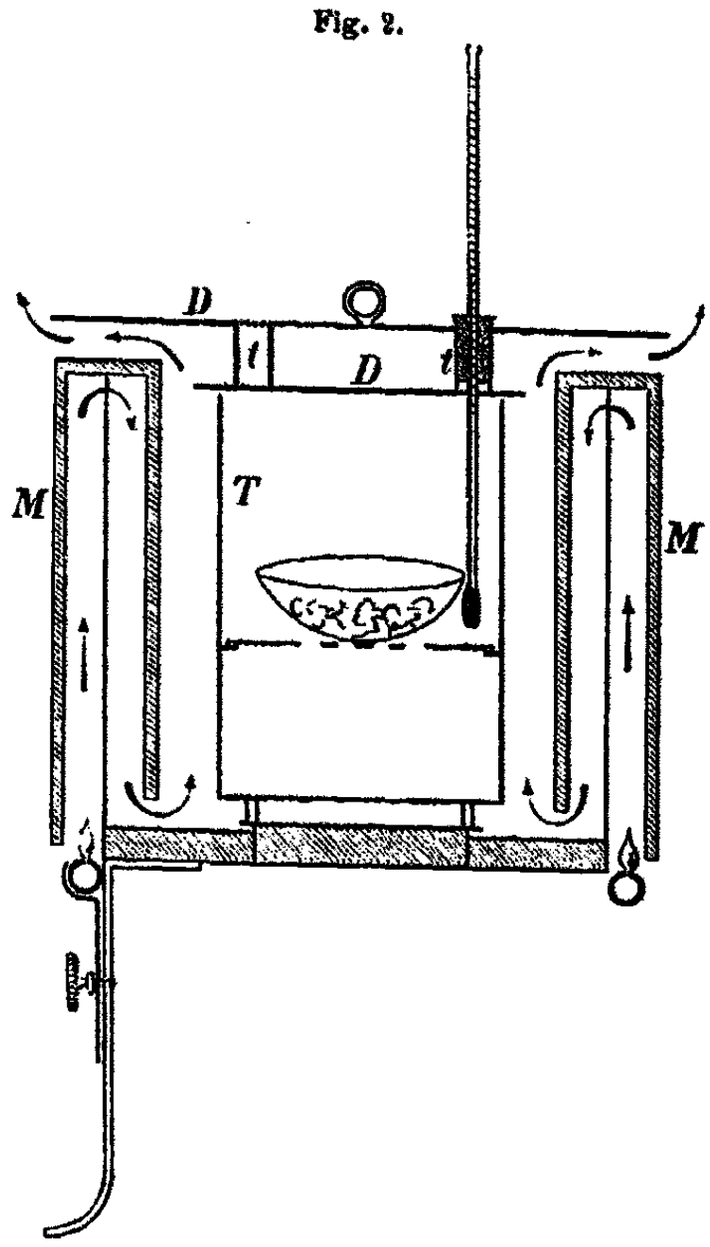


ausdrücklich, dass man in ihnen keine Siedepunktsbestimmung machen kann, weil der Dampf überhitzt wird.

Soll das Luftbad als Trockenkasten dienen, so wird in den Innenraum ein um etwa 2—3 cm engeres cylindrisches Gefäss *T* aus Kupfer oder Porcellan eingesetzt, Fig. 2, das die zu trocknende Substanz aufnimmt und mit einem doppelten Deckel *D* verschlossen wird, dessen beide Theile durch zwei Tuben *t* zur Aufnahme des Thermometers und, wenn nöthig, des Regulators oder einer Gasab- oder Zuleitungsröhre etc. verbunden sind. Der untere, kleinere Deckel dient zum Verschlusse des Trockenkastens, der obere zur seitlichen Ableitung der Heizgase. Für s ähnlich lasse ich beide Deckelplatten aus Eisen machen, doch ist es zweckmässig, die untere sammt den Tuben aus Porcellan anfertigen zu lassen.

Aehnliche Deckel, Fig. 3, zweckmässig aus zwei oder mehr halbkreisförmigen Stücken bestehend, kann man auch zum Zusammenhalten der Hitze bei Destillationen, Erhitzen am Rückflusskühler u. s. w. anwenden, namentlich wenn der Raum über dem Luftbade nicht von der heissen, aus demselben aufsteigenden Luft getroffen werden soll. Die

Fig. 2.

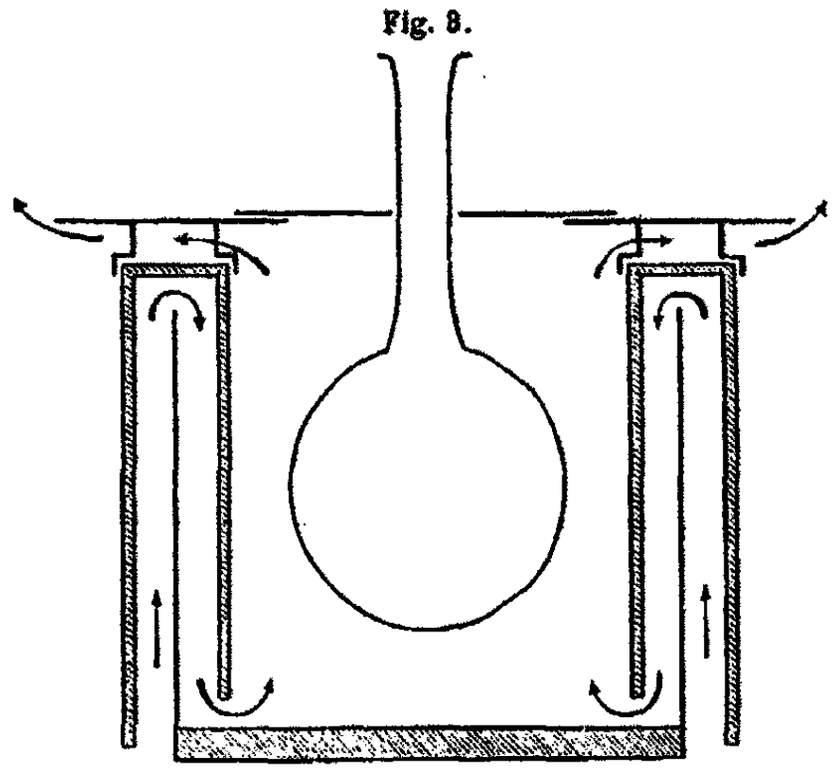


zuletzt etwa noch bleibenden Zwischenräume zwischen Gefäss und Deckel schliesst man durch Asbestpappe.

Zum Abdampfen von wässrigen Lösungen in Tiegeln, wie sie z. B. bei der Bestimmung der Alkalien als Sulfate oder Chloride erfordert wird, habe ich das kleine, in Fig. 4 abgebildete Luftbad herstellen lassen. Dasselbe ist so justirt, dass, wenn der verstellbare Flammenring *F* ganz herunter gelassen wird, das Wasser in dem in den Innenraum *J* des doppelten Thonmantels *M* eingesetzten Tiegel nicht kocht, aber sehr rasch verdunstet. In dem Maasse, wie die Flüssigkeit sich concentrirt, hebt man den Flammenring *F* mehr und mehr, bis mit dessen höchster Stellung eine Temperatur erreicht ist, bei der

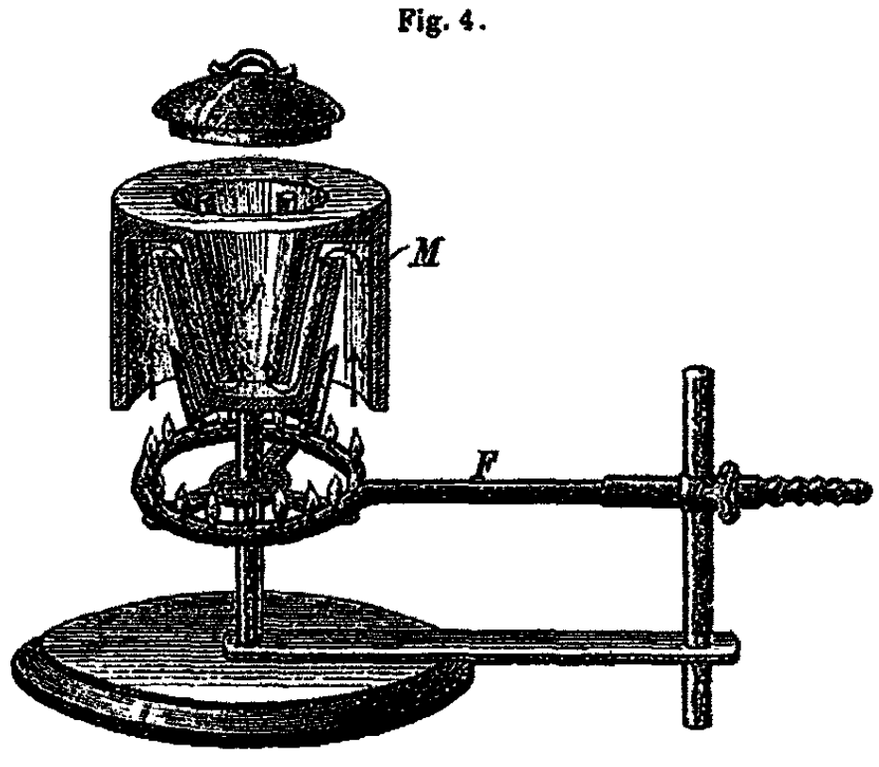
Schwefelsäure sich zu verflüchtigen beginnt. Nachdem der Tiegel diesem Wärmegrade einige Zeit ausgesetzt war, ist er zum Erhitzen über dem Bunsenbrenner fertig, ohne dass man Verspritzen befürchten

Fig. 3.



müsste. Diese kleinen Apparate haben sich ebenfalls sehr gut bewährt. Dieselben sind auch verwendbar zum Vorwärmen von Glasbläserarbeiten. Es gelingt z. B. mittelst derselben ohne besondere Schwierigkeit, einen Glashahn, von dem die Röhre abgebrochen ist,

Fig. 4.



oder ähnliche Schliffstücke in oder auf dem Luftbade so vorzuwärmen, dass man auch Brüche in nächster Nähe der Schliffstelle wieder vereinigen kann. Selbstverständlich müssen aber die Glastheile vorher

sorgfältig gereinigt und namentlich durch Aether von allem Fett befreit sein.

Es ist vielleicht nicht überflüssig, hier nochmals zu erwähnen, dass die Leistungsfähigkeit aller dieser Luftbäder auf den richtigen Maassen der für den Durchgang der heissen Luft bestimmten Kanäle beruht. Brennt das Gas aus kleinen Löchern von 2—3 mm Durchmesser, so dürfen die Wände der Heizkanäle nicht um mehr als 10 mm von einander abstehen, wenn nicht sehr viel Wärme ungenutzt verloren gehen soll. Es sind wiederholt hier namentlich Röhrenluftbäder bestellt und angefertigt worden, mit dem Auftrage, die Zwischenräume zwei- oder dreimal so breit zu machen, als ich sie angeordnet. Wenn mir dann später mitgetheilt wurde, dass die Luftbäder den Erwartungen nicht entsprächen, habe ich natürlich die Verantwortung für solche Misserfolge meinerseits ablehnen müssen.

Tübingen, im März 1889.

---

181. Lothar Meyer: Ueber Gasheizung.

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

Auf Grund der Erfahrung, dass die Luftbäder den Raum, in welchem sie benutzt werden, sehr stark erwärmen, habe ich das ihrer Einrichtung zu Grunde liegende Princip zur Herstellung eines Gasofens benutzt. Lässt man eine Reihe kleiner Gasflammen unter einem entweder senkrechten oder auf und abwärts gebogenen aus zwei nur 10 mm von einander abstehenden Blechen hergestellten Mantel brennen, so kann man leicht eine so vollständige Abgabe der Verbrennungswärme an die Zimmerluft erreichen, dass selbst das durch die Verbrennung entstehende Wasser sich fast vollständig niederschlägt, also auch noch dessen latente Dampfwärme Verwendung zur Heizung findet, während die Verbrennungsgase mit einer kaum merklichen Wärme beladen abgeführt werden. Es ist indessen, wenn man eine so vollständige Ausnutzung erstrebt, zweckmässig, den Theil der Heizvorrichtung, in welchem sich das Wasser niederschlägt, nicht aus Eisenblech herzustellen, weil dieses in Berührung mit dem Wasser sehr schnell rostet. Trotz der leicht zu erreichenden vollständigen Ausnutzung der Verbrennungswärme theilt aber dieser Gasofen den unvermeidlichen Fehler aller übrigen, dass er zu theuer heizt, weil bei gleicher Heizkraft das Leuchtgas zur Zeit sehr viel höher im Preise steht als die gewöhnlichen Brennmaterialien.

Es sei mir gestattet, bei dieser Gelegenheit eine von der gebräuchlichen etwas abweichende Art, die Verbrennungswärme des Leuchtgases oder eines beliebigen anderen Gasgemisches zu berechnen, mit einigen Worten zu besprechen. Bekanntlich werden die Ergebnisse der Gasanalysen stets nach Volumen, die Verbrennungswärmen aber nach Gewicht und zwar entweder für einen Gewichtstheil oder für das Moleculargewicht jedes Stoffes angegeben. Die dadurch gebotene lästige Umrechnung von Volum auf Gewicht und umgekehrt, kann man auf eine sehr einfache Art umgehen. Die Moleculargewichte aller Gase erfüllen bekanntlich alle den gleichen Raum und zwar, wenn sie in Grammen abgewogen werden, 22.312 L bei 0° und 0.76 m. Enthält nun irgend ein Gasgemisch in 1 Volum den Bruchtheil x irgend eines Bestandtheiles, so findet sich in dem Volum von 22.312 L derselbe Bruchtheil x des Moleculargewichtes. Wir brauchen daher nur die molekulare Verbrennungswärme jedes Bestandtheiles mit dem Gehalte eines Volums des Gemisches an dem betreffenden Stoffe zu multipliciren, um den Antheil dieses Bestandtheiles an der von 22.312 L des Gemisches gelieferten Verbrennungswärme zu erhalten. Wenn z. B. ein Leuchtgas 34.02 pCt. Grubengas enthält oder 0.3402 Volum in der Volumeinheit, so ist in 22.312 L 0.3402 CH_4 enthalten. Da die Verbrennungswärme des Moleculargewichtes Grubengas nach Julius Thomsen 211930 Cal. beträgt, so liefert diese Quantität

$$0.3402 \,.\, 211930 = 72099 \text{ Cal.}$$

Berechnet man in gleicher Weise den Antheil aller Bestandtheile, und dividirt die Summe aller durch 22.312 so erhält man mit geringer Mühe die Verbrennungswärme von 1 L Gas bei 0° und 0.76 m. In nachstehender Tafel ist das Ergebniss einer solchen Berechnung für ein Leuchtgas mitgetheilt, dessen Analyse sich in Bunsen's gasometrischen Methoden, 2. Aufl. S. 142 angegeben findet. Die erste Spalte enthält die Volumtheile der Bestandtheile, die zweite deren moleculare Verbrennungswärme nach Julius Thomsen, die dritte die Producte beider und deren Summe.

Volumtheile	Mol. Verbr.-Werthe	Product
0.4620 H_2	68 448 Cal.	31 623 Cal.
0.3402 CH_4	211 930 »	72 099 »
0.0888 CO	67 960 »	6 035 »
0.0255 C_2H_4	333 350 »	8 500 »
0.0121 C_3H_6	492 740 »	5 962 »
0.0133 C_6H_6	787 950 »	10 480 »

Verbr.-Wärme von 22.312 L = 134 699 Cal.
» » » 1 L = 6 032 »

Es giebt also 1 L Gas rund $^3/_4$ soviel Wärme wie 1 g Kohle (8080 Cal.) oder 1 cbm soviel wie 0.75 kg Kohle. Die Preise dieser Quantitäten stellen sich hier in Tübingen zur Zeit etwa wie 8 : 1, wogegen allerdings das Gas bei richtiger Construction des Ofens den Vortheil der grösseren Ausnutzung hat, so lange man die Kohlen in gewöhnlichen Oefen brennt. Bekanntlich haben aber die Meidingerschen mit Coaks oder Anthracit geheizten Zimmeröfen den gleichen Vorzug, dass sie die Verbrennungsgase mit einer kaum merkbaren Wärmemenge entlassen, also fast die ganze erzeugte Wärme an die Zimmerluft abgeben. Im Vergleich mit ihnen stellt sich also der Preis der Gasheizung wirklich auf etwa das achtfache.

Tübingen, im März 1889.

---

182. Wilhelm Wislicenus: Ueber den Oxalbernsteinsäureester.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 25. März.)

Oxalester und Bernsteinsäureester lassen sich mit Hülfe von Natriumäthylat nach folgender Gleichung vereinigen:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + \begin{array}{l} CH_2 . COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2 . COOC_2H_5 \end{array} + NaOC_2H_5$$

$$= \begin{array}{l} CO\text{———}CNa . COOC_2H_5 \\ | \qquad\quad | \\ COOC_2H_5\ CH_2 . COOC_2H_5 \end{array} + 2\,C_2H_5OH.$$

Es entsteht die Natriumverbindung eines neuen β-Ketonsäureesters, der seiner Bildungsweise entsprechend den Namen Oxalbernsteinsäureester führen möge.

Darstellung des Oxalbernsteinsäureesters.

Aus 15 g Natrium bereitet man sich in einem Kolben alkoholfreies Natriumäthylat, übergiesst dasselbe mit ganz absolutem Aether und fügt portionenweise unter Umschütteln 100 g Oxalester hinzu. Unter diesen Bedingungen löst sich, wie schon früher angegeben [1]), das Natriumäthylat langsam auf, indem es sich unter Wärmeentwickelung mit dem Ester verbindet — eine Reaction, welche zuerst Claisen beim Benzoësäureester und Natriumäthylat beobachtet hat. Zu der

[1]) Ann. Chem. Pharm. 246, 315 f; diese Berichte XXI, 2583.

trüben Flüssigkeit giebt man nach mehrstündigem Stehen 119 g Bernsteinsäureester. Man erhält so eine klare gelbe Lösung, welche selbst nach mehreren Monaten keine Krystalle absetzt. Schon nach wenigen Tagen hat sich aber die in der Gleichung ausgedrückte Reaction vollzogen. Man schüttelt unter Abkühlen mit Wasser durch, hebt die überstehende Aetherschicht, welche noch etwas unveränderten Bernsteinsäureester enthält, ab und zersetzt die in dem Wasser gelöste Natriumverbindung durch verdünnte Säure. Der Oxalbernsteinsäureester scheidet sich als schweres Oel aus, und wird ausgeäthert. Die Aetherlösung wäscht man mit wenig Sodalösung, filtrirt sie durch trockene Filter und entfernt den Aether im Vacuum. Es hinterbleiben dann etwa 150 g eines schwach gelblichen Oeles. Dieses Rohproduct lässt sich auch im Vacuum nur unter Zersetzung destilliren. Das Resultat dieser Zersetzung ist ein farbloses, unter 30 mm Druck bei 200—205° siedendes Oel, welches kein Ketonsäureester mehr ist.

Reinigung des Oxalbernsteinsäureesters.

Die Metallverbindungen des Oxalbernsteinsäureesters krystallisiren schlecht und lassen sich deshalb nicht leicht rein gewinnen. Immerhin lässt sich die Kaliumverbindung zur Reinigung des Esters benutzen. Man stellt dieselbe dar, indem man die Aetherlösung des rohen Esters mit wenig reinem kohlensaurem Kali versetzt, nach einiger Zeit von der flockigen Ausscheidung abfiltrirt und nun das Filtrat abermals mit einer grösseren Portion gepulverten kohlensauren Kalis stehen lässt. Dabei bildet sich der Kaliumoxalbernsteinester, eine schneeweisse, feinkrystallinische lockere Masse, welche sehr leicht in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol löslich ist, aus den Lösungen aber nicht krystallisirt und deshalb nicht reingewonnen oder von beigemengtem kohlensaurem Kali getrennt werden kann. Wenn man aber nun die Kaliumverbindung durch Säuren zersetzt, erhält man den Ester in so reinem Zustande, dass er sich im Vacuum destilliren lässt. Er siedet unter einem Druck von 16—18 mm nach dreimaliger Rectification bei 155—156° und bildet eine wasserklare, farblose ölige Flüssigkeit von schwach ätherischem Geruch. In Wasser ist er unlöslich, mischbar mit Alkohol, Aether u. s. w. und löst sich leicht in Alkali. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine tiefrothe Färbung.

Die Analysen ergeben etwas zuviel Wasserstoff und es scheint, dass auch eine wiederholte Destillation nicht zu einem reineren Präparate führt. Indessen erscheint die Zusammensetzung des Körpers durch die Bildungsweise und das Phenylhydrazin-Condensationsproduct als feststehend.

I. 0.1892 g gaben 0.3634 g Kohlensäure und 0.1238 g Wasser.
II. 0.1612 g gaben 0.3105 g Kohlensäure und 0.1038 g Wasser.
III. 0.1203 g gaben 0.2316 g Kohlensäure und 0.0796 g Wasser.

	Gefunden I.	II.	III.	Berechnet für $C_{19}H_{18}O_7$
C	52.38	52.53	52.50	52.55 pCt.
H	7.28	7.17	7.37	6.57 »

Die Lösung der Natriumverbindung giebt mit den Schwermetallsalzen Niederschläge. Die Silberverbindung wird durch gelindes Erwärmen unter Schwärzung zerstört. Eine Kupferverbindung konnte nicht rein gewonnen werden, da sie nicht krystallisirte.

Spaltungen des Oxalbernsteinsäureesters.

Schon beim gelinden Erwärmen einer verdünnten Lösung des Oxalbernsteinsäureesters zerfällt derselbe in Alkohol, Oxalsäure und Bernsteinsäure, eine Reaction welche der Säurespaltung des Acetessigesters entspricht:

$$\begin{array}{l|l} CO & CH-COOH \\ | & | \\ COOH & CH_2.COOH \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} COOH \\ | \\ COOH \end{array} + \begin{array}{l} CH_2.COOH \\ | \\ CH_2.COOH \end{array}$$

Zum Nachweis der Spaltungsproducte wurden 3 g Oxalbernsteinsäureester mit alkoholischem Kali erwärmt und das ausgeschiedene Salzgemenge (3.5 g) in 2 Theile getheilt. Zum Nachweis der Oxalsäure wurde die erste Hälfte in verdünnter essigsaurer Lösung heiss mit Chlorcalcium gefällt, der Niederschlag mit heisser verdünnter Essigsäure und Wasser gut ausgewaschen und bei 107° getrocknet.

0.1359 g des Kalksalzes hinterliessen beim Glühen 0.0520 g Calciumoxyd, entsprechend 38.26 pCt., während sich für oxalsauren Kalk $C_2O_4Ca + H_2O$ 38.36 pCt. berechnen.

Die andere Hälfte des Salzgemenges wurde mit wenig verdünnter Schwefelsäure befeuchtet und mehrmals mit siedendem Aether behandelt. Derselbe hinterlässt beim Verdunsten circa 1 g eines Säuregemisches. Dasselbe wurde wiederholt der Destillation unterworfen. Während sich ein Theil zersetzte (die Oxalsäure), wurde schliesslich ein erstarrendes Destillat vom Siedepunkte 250—255° erhalten, welches aus Chloroform in Nädelchen vom Schmelzpunkte 120° krystallisirte, alles Eigenschaften, die dem erwarteten Bernsteinsäureanhydrid zukommen.

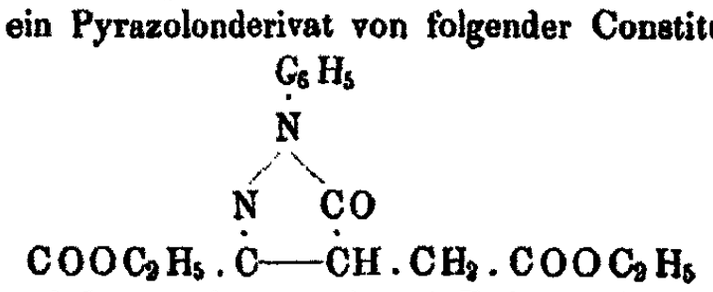
Beim Kochen des Oxalbernsteinsäureesters mit verdünnter Schwefelsäure oder beim Erhitzen mit Wasser auf ca. 180° löst er sich unter Kohlensäureentwicklung. Diese Zersetzung würde der Ketonspaltung entsprechen. Als Reactionsproduct wurde jedoch bis jetzt nur ein saurer Syrup erhalten, welcher mit Phenylhydrazin kein Condensationsproduct zu liefern, also auch keine Ketongruppe zu enthalten scheint. Die Versuche sind noch unvollendet.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Oxalbernsteinsäureester.

Wenn man moleculare Mengen von Oxalbernsteinsäureester und reinem Phenylhydrazin mischt, so erwärmt sich die Masse und trübt sich durch Ausscheidung von Wasser. Löst man das harzige Product in concentrirter Schwefelsäure und setzt einen Tropfen Eisenchloridlösung hinzu, so entsteht eine intensiv rothviolette Färbung. Diese Reaction ist von Bülow[1]) bei den Säurehydraziden gefunden worden, sie ist aber auch den Hydrazonen mancher β-Ketonsäureester[2]) eigen. Ohne Zweifel hat sich das Hydrazon des Oxalbernsteinsäureesters gebildet:

$$\begin{array}{ll} C(N_2H.C_6H_5).CH.COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \qquad CH_2.COOC_2H_5 \end{array}$$

Beim Erhitzen dieser Verbindung auf 150—170° entwickelt sich Alkohol und die Masse erstarrt nach längerem Stehen. Beim Kochen mit Eisessig findet die gleiche Reaction statt, deren Resultat sehr wahrscheinlich ein Pyrazolonderivat von folgender Constitution ist:



(1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbon-4-Essigsäurediäthylester)

Dasselbe wird aus verdünntem Alhohol in haarfeinen zu Büscheln gruppirten Nädelchen gewonnen, welche in Alkohol, Benzol, Aether und Alkali leicht löslich, in Wasser unlöslich sind und bei 128—130° schmelzen. Wie es den Knorr'schen Pyrazolonsynthesen entspricht, ist der Körper nach folgender Gleichung entstanden:

$$\underset{\text{Oxalbernstein-ester}}{C_{12}H_{18}O_7} + \underset{\text{Phenylhydrazin}}{C_6H_5.N_2H_3} = C_{16}H_{18}O_5N_2 + H_2O + C_2H_5OH.$$

0.1355 g gaben 0.2991 g Kohlensäure und 0.0729 g Wasser.
0.1539 g gaben 11.6 ccm Stickstoff bei 10° und 759 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
C	60.21	60.38 pCt.
H	5.99	5.66 »
N	9.02	8.80 »

Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelviolett, aber nicht sehr intensiv gefärbt. Von rauchender Salzsäure wird die Verbindung leicht gelöst; beim Verdünnen mit Wasser scheidet sie sich wieder aus.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 237, 194.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 246, 320.

Durch alkoholisches Kali können die beiden Carbäthoxylgruppen verseift werden. Das sich fest ausscheidende Kalisalz wird in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert und mit etwas Aether geschüttelt (welcher einige Verunreinigungen aufnimmt). Nach einigen Stunden hat sich die Säure ausgeschieden und kann durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein in fast farblosen, glänzenden Nädelchen gewonnen werden. Sie besitzen die erwartete Zusammensetzung $C_{12}H_{10}N_2O_5$, enthalten aber noch 1 Molekül Krystallwasser, welches bei 125° entweicht.

Analyse der wasserhaltigen Säure:

0.1332 g gaben 6.2497 g Kohlensäure und 0.0580 g Wasser.

0.1970 g gaben 17.7 ccm Stickstoff bei 18° und 730 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{10}N_2O_5 + H_2O$
C	51.13	51.43 pCt.
H	4.85	4.29 »
N	10.08	10.00 »

Wasserbestimmung:

0.9753 g verloren bei 125° 0.0600 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	6.15	6.43 pCt.

Analyse der getrockneten Säure:

0.1559 g gaben 0.3132 g Kohlensäure und 0.0553 g Wasser.

0.1605 g gaben 14.6 ccm Stickstoff bei 14° und 750 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{10}N_2O_5$
C	54.79	54.96 pCt.
H	3.94	3.82 »
N	10.56	10.69 »

Die Säure schmilzt bei 228—229°, ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich, in Aether und Benzol unlöslich. Von Soda wird sie unter Kohlensäureentwickelung gelöst. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung dunkelviolett.

Im Anschluss an die vorstehenden Resultate habe ich versucht, 2 Moleküle Oxalester mittelst Natriumäthylat mit 1 Molekül Bernsteinester in Reaction zu bringen, um zum Dioxalbernsteinsäureester,

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 . CO . CH . COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 . CO . CH . COOC_2H_5 \end{array}$$

zu kommen, dessen weitere synthetische Derivate von Interesse sein würden.

In der That vereinigen sich leicht 2 Moleküle Oxalester mit einem Molekül Bernsteinsäureester; statt des erwarteten Körpers von der Zusammensetzung $C_{16}H_{22}O_{10}$ entstand aber ein Ester $C_{14}H_{16}O_9$,

welcher demnach ein Molekül Alkohol weniger enthält. Er besitzt den Schmelzpunkt 89—90° und giebt in alkoholischer Lösung die rothe Eisenchloridreaction. Die von ihm sich durch stufenweise Verseifung ableitenden Säuren zeigen eigenthümliche reducirende Eigenschaften. Das Kupfersalz wird beim Kochen sofort reducirt. Fügt man zur Lösung des Natriumsalzes Quecksilberchlorid, so wird letzteres beim Kochen zu Calomel reducirt, während die Lösung eine intensiv dunkelrothe Farbe annimmt.

Vor Kurzem hat Knorr[1]) eine neue Reihe von Abkömmlingen des Diacetbernsteinsäureesters dargestellt. Die zuerst von ihm erhaltene Verbindung, der Isocarbopyrotritarsäureester, entsteht aus dem Diacetbernsteinsäureester durch Austritt von einem Molekül Alkohol und besitzt ebenfalls stark reducirende Eigenschaften. Es ist anzunehmen, dass hier eine Analogie vorliegt, die in meinem Fall freilich nicht zu Pentamethylenderivaten führen kann, wie dies bei den Knorr'schen Verbindungen als möglich erscheint (a. a. O. S. 167).

Die Versuche zur Darstellung des Dioxalbernsteinsäureesters und die Untersuchung der bereits erhaltenen Körper beabsichtige ich fortzusetzen.

---

183. Clemens Winkler: Zur Bestimmung der Atomgewichte von Kobalt und Nickel.

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

Vor Kurzem ist durch Gerhard Krüss und F. W. Schmidt[2]) die Mittheilung erfolgt, dass im Kobalt und Nickel ein dritter elementarer Körper enthalten sei, dessen weiteres Studium sich die genannten Autoren vorbehalten haben. Dieser Vorbehalt lässt eine Meinungsäusserung über jene, erklärliches Aufsehen erregende Mittheilung nicht statthaft erscheinen, da diese letztere jedoch an eine von mir herrührende Arbeit anknüpft, welche die Bestimmung der Atomgewichte von Kobalt und Nickel zum Gegenstand hat und diese Arbeit in wenig vortheilhaftem Lichte erscheinen lässt, so kann ein rechtfertigendes Wort meinerseits unmöglich als Eingriff in fremdes Gebiet betrachtet werden.

---

[1]) Diese Berichte XXII, 158.
[2]) Diese Berichte XXII, 11.

Im Jahre 1867 habe ich die Atomgewichte von Kobalt und Nickel dadurch zu bestimmen gesucht, dass ich bekannte Mengen dieser Metalle auf eine säurefreie, concentrirte Lösung von Natriumgoldchlorid einwirken liess und das durch sie abgeschiedene Gold zur Wägung brachte. Auf die Reindarstellung der genannten Metalle war grosse Sorgfalt verwendet worden, sie befanden sich in der Gestalt jenes dünnen, glänzenden Bleches, wie es sich an die Wandung glasirter Tiegel oder Röhren aus Porzellan anlegt, wenn man ihre in der Verdampfung begriffenen Chloride bei starker Glühhitze der Reduction durch reines Wasserstoffgas unterwirft. Das Natriumgoldchlorid, welches mir damals in der Quantität von mehreren hundert Grammen zur Verfügung stand, war vielfach umkrystallisirt und dadurch vollkommen von anhaftender Säure befreit worden; neutrales Goldchlorid war zu jener Zeit, welche lange vor die Veröffentlichungen Thomsen's[1]) über diesen Gegenstand fällt, noch unbekannt. Das mittlere Ergebniss war, wenn Au = 196.0 gesetzt wird, für Kobalt 58.992, für Nickel 59.054, und ich zog daraus den berechtigten Schluss, dass die Streitfrage, ob die chemischen Werthe dieser beiden Elemente nahezu gleich oder merklich verschieden seien, zu Gunsten der erstgenannten Ansicht entschieden werden müsse.

Das inzwischen erstandene Gesetz von der Periodicität der Elemente macht es nun allerdings wahrscheinlich, dass zwischen den Atomgewichten von Kobalt und Nickel eine kleine Abweichung besteht, und dies veranlasste Clemens Zimmermann[2]), ihre Bestimmung auf's Neue und zwar nach anderer Methode vorzunehmen, wobei sich für Kobalt die Zahl 58.742, für Nickel die Zahl 58.557, die also erwartete Abweichung ergab.

Aber auch das Atomgewicht des Goldes hat inzwischen eine Aenderung erfahren. G. Krüss[3]) bestimmte dasselbe neuerdings zu 196.64, während es im Jahre 1867 noch zu 196.0 angenommen wurde. Im Hinblick auf diese bedeutende Abweichung erachteten G. Krüss und F. W. Schmidt es für nothwendig, die Ermittelung der Atomgewichte von Kobalt und von Nickel nach der von mir befolgten Methode nochmals vorzunehmen, und zwar bedienten sie sich dabei des von Clemens Zimmermann hinterlassenen reinsten Kobalt-Nickel-Materials und des nach Thomsen's Angabe durch Einwirkung von Chlorgas auf feinzertheiltes Gold dargestellten Goldchlorids. Der Erfolg war jedoch ein gänzlich anderer, als der von mir geschilderte, denn es zeigte sich, dass es nicht möglich sei, aus neutraler Goldchloridlösung durch Kobalt- oder Nickelmetall eine

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 13, 337.
[2]) Ann. chem. Pharm. 232, 324.
[3]) Ann. chem. Pharm 238, 273.

äquivalente Menge reinen Goldes auszufällen, vielmehr erwies sich das erhaltene Gold immer als kobalt- bezw. nickelhaltig, und beim Wiederauflösen und Ausfällen desselben durch schweflige Säure zeigten sich jene befremdlichen Erscheinungen, aus welchen G. Krüss und F. W. Schmidt auf das Vorhandensein eines noch unbekannten Körpers im Kobalt und Nickel geschlossen haben.

Wer den darüber erstatteten vorläufigen Bericht liest, muss zu der Ansicht kommen, dass ich mich zur Bestimmung der Atomgewichte von Kobalt und Nickel einer gänzlich unbrauchbaren Methode bedient, überhaupt die Sorgfalt, welche derartige Arbeiten fordern, in geradezu unverzeihlicher Weise ausser Acht gelassen hätte. Nun bin ich mir aber voll des Gegentheils bewusst, und deshalb habe ich mich veranlasst gefühlt, das Verhalten, welches Kobalt und Nickel säurefreier Goldchloridlösung gegenüber äussern, nochmals zum Gegenstande der Untersuchung zu machen. Allerdings standen mir die genannten Metalle nicht mehr, wie früher, im Zustande vollkommener Reinheit zu Gebote, doch handelte es sich im vorliegenden Falle auch nicht um die Wiederholung der mühevollen und zeitraubenden Atomgewichtsbestimmungen, sondern nur um die Erlangung einer Aufklärung darüber, auf welche Ursache die von G. Krüss und F. W. Schmidt geschilderte Abweichung von meinen Beobachtungen wohl zurückzuführen sei.

I. Darstellung neutraler Goldlösung.

Zunächst suchte ich eine neutrale, d. h. säurefreie Goldchloridlösung darzustellen und verfuhr dabei auf verschiedene Weise:

1. Darstellung von Goldchlorid durch Erhitzen von Gold im Chlorstrom.

Ueber durch schweflige Säure gefälltes, ausgewaschenes und zuletzt bei 180° getrocknetes Gold wurde mehrere Stunden lang bei 140° reines, wiederholt mit saurem kohlensaurem Natrium und Wasser gewaschenes und dann durch Schwefelsäure getrocknetes Chlorgas geleitet, das im Porzellanschiffchen befindliche Product sodann mehrere Tage hindurch im Exsiccator über Aetzkali stehen gelassen und hierauf in Wasser gelöst. Nach längerem Erhitzen im Wasserbade wurde die Lösung filtrirt. Sie besass bei einem Goldgehalte, der bei verschiedenen Bereitungen zwischen 12 und 30 g pro Liter wechselte, tiefbraune Farbe und zeigte schwach saure Reaction. Auffällig war ihr Verhalten gegen schweflige Säure, welches namentlich dann deutlich zu Tage trat, wenn man sie bis auf einen Goldgehalt von etwa 0.4 g pro Liter verdünnte. Fügte man nämlich einer derartig verdünnten, noch immer gelbgefärbten Lösung tropfenweise verdünnte wässerige schweflige Säure zu, so färbte sie sich intensiv kirschroth,

erschien dabei im durchfallenden Lichte vollkommen durchsichtig, im auffallenden aber braun und undurchsichtig, einer von basischem Eisenoxydsalz getrübten Flüssigkeit ähnlich. Diese Färbung, welche auch von G. Krüss und F. W. Schmidt[1]) schon beobachtet worden ist, besitzt grosse Beständigkeit, denn die rothe Lösung lässt sich kochen und verdünnen und verändert ihre Farbe auch bei tagelangem Stehen an der Luft nicht. Bei der Aufbewahrung in verschlossenen Flaschen setzt sie allmählich braunes Gold, sowie eine Art Purpur ab, der die Gefässwandung mit einem dünnen, durchsichtigen, kirschrothen Hauch überzieht. Bisweilen zeigt aber die Lösung auch nur geringe Haltbarkeit, und das scheint namentlich dann der Fall zu sein, wenn man die schweflige Säure etwas zu reichlich zugesetzt hatte. Essigsäure lässt die rothe Flüssigkeit gänzlich unverändert, während die kleinste Menge Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure eine Farbwandlung derart bewirkt, dass das Kirschroth erst in Purpur, dann in Blau übergeht und gleichzeitig braunes, feinzertheiltes Gold zur Abscheidung gelangt. In gleicher Weise wirkt ein Zusatz von Chlornatrium oder Cyankalium, und in allen diesen Fällen wird die Zersetzung durch Erwärmen sehr beschleunigt.

Die Ursache dieser auffallenden Rothfärbung dürfte aller Wahrscheinlichkeit nach darin zu suchen sein, dass Goldchloridlösungen, welche nach dem vorstehend mitgetheilten Verfahren dargestellt worden sind, eine kleine Menge Goldchlorür enthalten. Mit wenig schwefliger Säure setzt sich dieses zu rothgefärbtem schwefligsaurem Goldoxydul[2]) um, während ein grösserer Zusatz die totale Ausfällung des gelösten Goldes zur Folge hat. Diese Vermuthung wird durch verschiedene Reactionen bestätigt. Chlorwasser entfärbt die kirschrothe Lösung sehr bald, Chlorgas bewirkt die Entfärbung fast augenblicklich, und die Flüssigkeit giebt nun bei erneutem Zusatz von schwefliger Säure keine Rothfärbung mehr, weil das Chlorür in Chlorid übergegangen ist. Versetzt man die ursprüngliche, concentrirte, tiefbraune Goldchloridlösung mit Chlorwasserstoffsäure oder erwärmt man sie mit Chlornatrium, so nimmt sie sogleich helle, reingelbe Farbe an und beim Arbeiten mit grösseren Mengen beobachtet man, dass dabei etwas Gold als dichter, fast schwarzer Staub zur Abscheidung gelangt, offenbar weil das vorhandene Chlorür eine Spaltung in Chlorid und Metall erleidet, z. B.: $3\,AuCl + NaCl = NaCl,\ AuCl_3 + 2\,Au$. Demzufolge vermag auch eine derartig behandelte Goldchloridlösung beim tropfenweisen Versetzen mit verdünnter schwefliger Säure die erwähnte kirschrothe Färbung nicht mehr zu geben, sondern es tritt in solchem Fall sogleich Abscheidung von Gold ein. Entscheidend end-

[1]) Diese Berichte XX, 2636.

[2]) Vergl. A. Haase, Ztschr. f. Chem. 1869, 535; Jahresberichte 1869, 292.

lich für die gedachte Annahme war die Feststellung des in der Goldchloridlösung obwaltenden Verhältnisses von Gold zu Chlor, welches immer auf einen Goldüberschuss hinwies und sich bei der Untersuchung der von verschiedenen Bereitungen herrührenden Lösungen ergab, wie folgt:

	Berechnet		Gefunden a	Gefunden b	Gefunden Mittel	
Au	196.64	64.95	65.63	65.31	65.47	pCt.
3 Cl	106.11	35.05	34.37	34.69	34.53	»
	302.75	100.00	100.00	100.00	100.00	»

Hiernach würde die fragliche Goldlösung im Durchschnitt auf je 23 Mol. $AuCl_3$ 1 Mol. AuCl enthalten haben, woraus sich ergiebt, dass die Anwendung derselben zur Bestimmung der Atomgewichte von Kobalt und Nickel, wie G. Krüss und F. W. Schmidt sie beabsichtigt hatten, überhaupt nicht zulässig ist.

2. Darstellung von Goldchlorid durch Einwirkung von Chlorgas auf in Wasser vertheiltes Gold.

Das angewendete Gold war ebenfalls und zwar in der Kälte durch schweflige Säure gefällt, sehr gut ausgewaschen und als nasser Schlamm in eine Volhard'sche Vorlage gebracht worden, durch die man sodann 10 bis 12 Stunden lang einen langsamen Strom von reinem, durch wiederholtes Waschen mit saurem kohlensaurem Natrium und Wasser sorglich befreitem Chlorgas leitet. Das Absorptionsgefäss befand sich, von Wolle dicht umhüllt, in einem geschlossenen Pappkasten, ausserdem wurde bei Nacht, überhaupt unter vollem Ausschluss des Tageslichtes gearbeitet, so dass Bildung von Chlorwasserstoff nicht eintreten konnte. Unter Beobachtung der gleichen Vorsichtsmaassregel brachte man sodann den Inhalt der Vorlage, dem noch freies Gold beigemengt war, in eine Porzellanschale und verdampfte ihn auf dem Wasserbade zur Trockne. Der Rückstand wurde in Wasser aufgenommen und die Lösung filtrirt; dieselbe besass schwach saure Reaction und zeigte sich braunroth gefärbt, doch erwies sich diese Farbe bei gleichem Goldgehalte nur etwa halb so dunkel, wie diejenige der unter 1 aufgeführten Goldlösung.

Die so entstandene Lösung enthielt alles Gold in Gestalt von Trichlorid und demgemäss gab sie beim Zusatz von schwefliger Säure keine kirschrothe Färbung, vielmehr erlitt sie eine rasch verlaufende Bleichung, auf welche unmittelbar die Fällung rothbraunen, feinvertheilten Goldes folgte. Verdünnte man die Lösung soweit, dass 1 L derselben etwa 0.4 g Gold enthielt, so bewirkte tropfenweiser Zusatz von verdünnter schwefliger Säure den Eintritt einer rein grünen Färbung, während sich im auffallenden Lichte eine braunschillernde,

rasch zunehmende Goldtrübung bemerkbar machte. Aber auch diese Lösung würde nicht zu Atomgewichtsbestimmungen der gedachten Art zu verwenden gewesen sein, weil sie im Gegensatz zu der unter 1 genannten einen Ueberschuss von Chlor enthielt, der wohl kaum als Chlorwasserstoff vorhanden sein konnte. Bei der Untersuchung der von verschiedenen Bereitungen herrührenden Lösungen ergab sich folgendes Verhältniss zwischen Gold und Chlor:

	Berechnet		Gefunden			
			a	b	c	Mittel
Au	196.64	64.95	62.78	62.36	62.51	62.55 pCt.
3 Cl	106.11	35.05	37.22	37.64	37.49	37.45 »
	302.75	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00 »

demgemäss enthielt die so bereitete Goldlösung auf je 3 Mol. $AuCl_3$ 1 Atom Chlor (= Au_3Cl_{10}).

3. Darstellung von Natriumgoldchlorid.

Reinstes, durch schweflige Säure gefälltes Gold wurde mit überschüssiger Salzsäure erwärmt und tropfenweise so lange Salpetersäure zugefügt, bis die Auflösung eben erfolgt war. Hierauf dampfte man im Wasserbade zur Trockne, löste den Abdampfrückstand in Wasser, dampfte aufs Neue ab und wiederholte dies zu möglichster Entfernung der freien Salzsäure drei bis viermal. Sodann setzte man auf je 1 g Gold 0.3 g reinstes, frischgeglühtes Chlornatrium zu, löste in wenig heissem Wasser und brachte zur Krystallisation. Nach dem Abtropfenlassen des Krystallbreies wurde derselbe auf Filtrirpapier von anhaftender Mutterlauge befreit und sodann in gleicher Weise dreimal umkrystallisirt, worauf man das nun salzsäurefreie Salz auf einer Papierunterlage im Exsiccator trocknete.

Mit noch grösserer, ja unbedingter Zuverlässigkeit erhält man ein säurefreies Präparat, wenn man sich zunächst nach der unter 1. beschriebenen Methode eine Auflösung von neutralem Goldchlorid darstellt, deren Goldgehalt bestimmt und ihr sodann die berechnete Menge reinen Natriumchlorids zusetzt. Man erhitzt einige Zeit auf dem Wasserbad und filtrirt die kleine Menge abgeschiedenen Goldes ab, worauf man die Lösung ohne Weiteres verwenden oder auch durch Abdampfen concentriren und zur Krystallisation bringen kann. Eine nach diesem Verfahren bereitete Natriumgoldchloridlösung war es, die bei den meisten der unten erwähnten Versuche in Anwendung kam. Sie besass gelbe Farbe, reagirte schwach sauer und enthielt das Gold ausschliesslich in Gestalt von Trichlorid. Demgemäss gab sie mit schwefliger Säure keine kirschrothe Färbung, sondern zeigte ihr gegenüber das Verhalten der Goldchloridlösung 2, doch war auch kein

Chlorüberschuss in ihr enthalten, denn ihre Bestandtheile standen, wie die Untersuchung zeigte, in folgendem Verhältniss:

		Berechnet	Gefunden
Na	22.99	6.37	6.48 pCt.
Au	196.64	54.45	54.39 »
4 Cl	141.48	39.18	39.13 »
	361.11	100.00	100.00 pCt.

Nach Abzug des Chlornatriums berechnet sich hieraus die Zusammensetzung des Goldchlorids, wie folgt:

		Berechnet	Gefunden
Au	196.64	64.95	65.09 pCt.
3 Cl	106.11	35.05	34.91 »
	302.75	100.00	100.00 pCt.

II. Einwirkung von Kobalt und Nickel auf neutrale Goldchloridlösung.

Die Umsetzung von Kobalt und Nickel mit einer säurefreien Auflösung von Natriumgoldchlorid ist früher von mir als eine vollkommen glatte, von keinerlei Nebenreaction begleitete, beschrieben worden. Dass ich mich, bevor ich sie zur Grundlage von Atomgewichtsbestimmungen wählte, von ihrem normalem Verlauf übezeugt hatte, brauche ich wohl kaum besonders auszusprechen, und wenn G. Krüss und F. W. Schmidt bei Wiederholung meiner Arbeiten zu anderem Ergebniss kamen, so liegt der Grund einzig darin, dass sie kein reines Kobalt- und Nickelmetall verwendeten. Allerdings arbeiteten sie nach ihrer Angabe mit dem von Clemens Zimmermann hinterlassenen »reinsten Atomgewichtsmaterial«, über dessen Darstellung nach dem Tode des leider so früh Abgerufenen Georg Alibegoff und Gerhard Krüss[1]) berichtet haben.

Aber die Schilderung des Verhaltens, welches jene im Uebrigen zweifellos sorglichst gereinigten Metalle neutraler Goldchloridlösung gegenüber äusserten, lässt kaum einen Zweifel darüber aufkommen, dass dieselben einen kleinen Alkaligehalt besessen haben. Diese Annahme setzt allerdings voraus, dass gedachte Metalle nur im schlammigen oder gesinterten, nicht aber in wirklich geschmolzen gewesenem, regulinischem Zustande, also etwa so, wie die Reduction ihrer sorglichst gereinigten Oxyde durch reinstes Wasserstoffgas[2]) sie liefert, zur Anwendung gelangt

[1]) Ann. Chem. Pharm. 232, 324.

[2]) Es sei hierbei die Bemerkung eingeschaltet, dass man Wasserstoffgas, welches derartigen Reductionszwecken dienen soll, in einfachster Weise dadurch reinigen kann, dass man es ein glühendes, mit zusammengerolltem Eisendrahtgewebe gefülltes Rohr passiren lässt.

sind. Alles auf solche Weise dargestellte Kobalt und Nickel reagirt, welches Fällungsmittel man auch angewendet haben möge, alkalisch und erzeugt bei längerem Liegen auf befeuchtetem rothem Lackmuspapier an der Auflagestelle blaue Flecken. Es gilt das keineswegs allein von denjenigen Metallen, die durch Reduction ihrer durch Alkalien gefällten Oxyde erhalten worden waren, sondern auch von denjenigen, die durch Reduction der aus saurer Lösung abgeschiedenen Oxalate oder der Chloride oder selbst des wiederholt umkrystallisirten Purpureokobaltchlorids dargestellt worden sind. Welcher Art das Alkali ist und bis zu welcher Menge es auftritt, habe ich auch durch spectralanalytische Untersuchung noch nicht mit Sicherheit feststellen können, Thatsache ist nur, dass dasselbe seiner Entfernung den hartnäckigsten Widerstand leistet. Auffallend erscheint es dabei, dass die alkalische Reaction auch dann immer wiederkehrt, wenn man die fraglichen Metalle in Chloride übergeführt und diese auf's Neue durch Wasserstoff reducirt hatte. Hiernach können es nicht wohl Alkalien sein, welche dieselbe verursachen. Aber auch Calcium, Baryum und Strontium, obwohl durch das Spectroskop nachweisbar, können unmöglich in nennenswerther Menge zugegen sein. Schwammförmiges Kobalt und Nickel von grösster Reinheit, aber behaftet mit der erwähnten alkalischen Reaction, wurden z. B. mehrere Stunden hindurch mit verdünnter Essigsäure behandelt, dann ausgewaschen und in Salzsäure gelöst. Zu der durch Abdampfen von Säureüberschuss befreiten Lösung jedes einzelnen der Metalle wurde tropfenweise Ammoniak gefügt bis zur Bildung eines geringen, bleibenden Niederschlages und darauf etwa der zwanzigste Theil des Kobalts bezw. Nickels, mit diesem aber voraussichtlich alles Calcium, durch oxalsaures Ammonium ausgefällt. Am nächsten Tage wurden die Lösungen in Platinschalen filtrirt und bei Siedehitze mit einer Oxalsäure gefällt, die durch dreimalige Krystallisation aus Salzsäure und eben so oftes Umkrystallisiren aus Wasser so vollkommen gereinigt worden war, dass bei der Verflüchtigung von 20 g derselben keine Spur eines Rückstandes hinterblieb. Die ausgewaschenen Oxalate wurden hierauf im Wasserstoffstrom reducirt; aber selbst die auf solche Weise erhaltenen schwammigen Metalle bewirkten beim Auflegen auf rothes Lakmuspapier und Befeuchten mit Wasser die Entstehung blauer Flecken, sie waren wiederum nicht frei von alkalischer Beimengung. Gleiches wird aber aller Voraussicht nach bei denjenigen Metallen der Fall gewesen sein, welche durch Reduction der nach Clemens Zimmermann durch reinstes Quecksilberoxyd gefällten Oxyde erhalten worden waren.

Bringt man nun derartiges Kobalt oder Nickel mit reiner säurefreier Goldchloridlösung zusammen, so vollzieht sich das, was G. Krüss und F. W. Schmidt beobachtet haben: Es ist nicht möglich, eine

ihnen äquivalente Menge reinen Goldes auszufällen, vielmehr erweist sich das erhaltene Gold immer kobalt- bezw. nickelhaltig. Aber nicht galvanische Polarisation, sondern einzig und allein der Alkaligehalt jener Metalle ist es, welcher die Mitfällung geringfügiger Mengen Kobal und Nickel zur Folge hat. Derselbe pflegt sich schon dadurch zu verrathen, dass neben dem als ziemlich dichter, brauner Schwamm zur Ausscheidung gelangenden Golde kleine Mengen eines dunkelfarbigen, staubartigen, leichteren Niederschlages entstehen, der sich, während das Gold sofort wieder zur Ablagerung gelangt, beim Umschwenken der Flüssigkeit einige Zeit schwebend erhält und bei der hinterherigen Filtration als dunkler Hauch auf dem Papier zur Ablagerung kommt. Ja es scheint, dass, so befremdlich dies klingen mag, selbst elektrolytisch gefälltes Kobalt und Nickel alkalihaltig sein können, denn als diese Metalle auf Elektroden aus reinem Goldblech niedergeschlagen und letztere sodann in Natriumgoldchloridlösung eingestellt wurden, erwies sich das nach längerer Einwirkung freiwillig abfallende schwammförmige Gold etwas kobalt- bezw. nickelhaltig, und auf der blossgelegten Goldelektrode wurde ein bräunlicher oder mattgelber, hauchartiger Ueberzug bemerkbar, der sich in Salzsäure mit grünlicher Farbe zu einer Flüssigkeit löste, in welcher Gold und Kobalt, bezw. Nickel, sonst aber kein anderer Körper nachgewiesen werden konnte.

Zahlreiche Versuche, die ich über die Einwirkung des vermeintlich reinen, aber nur schwammförmigen oder auch stark gesinterten Kobalts und Nickels auf neutrale Goldlösung durchgeführt habe, zeigten immer das nämliche Ergebniss. Das ausgefällte Gold erwies sich als kobalt- oder nickelhaltig, und wenn dasselbe wieder in Königswasser gelöst, die Lösung im Wasserbade zur Trockne gebracht und das Gold durch schweflige Säure ausgefällt wurde, so betrug sein Gewicht etwas weniger als vorher. Dagegen habe ich das Auftreten der von G. Krüss und F. W. Schmidt erwähnten grünlichen Lösungen, überhaupt das Vorhandensein eines dritten Elementes nie beobachten können.

Die geschilderten Erscheinungen bleiben nun mit einem Male aus, wenn man die alkalisch reagirenden schwammförmigen Metalle auf eine Kalkunterlage vor der mit Sauerstoff angefachten Leuchtgasflamme einschmilzt oder wenn man technisch dargestelltes regulinisches Kobalt oder Nickel am besten in Draht- oder Blechform mit neutraler Goldchloridlösung zusammenbringt, dann erhält man bei 12—24stündiger Einwirkung, die man zweckmässig durch gelindes Erwärmen unterstützt, ohne dass das Auftreten des erwähnten leichten, dunkelfarbigen Staubes bemerkbar würde, dichtes braunes, bisweilen wohl auch mattgelbes Gold, welches vollkommen frei von den zur Fällung verwendeten Metallen ist und nach dem Auflösen und Wiederfällen mit schwefliger Säure auch keine Gewichtsabnahme zeigt. Nur wenn

die genannten Metalle eisenhaltig waren, findet sich ein Theil des Eisens im Goldniederschlage wieder, wie denn Goldchlorid, mit blossem Eisen in Berührung gebracht, neben gelöstem Eisenchlorid immer, und namentlich beim Erwärmen, basisches Eisenoxydsalz liefert. Auch der etwa vorhanden gewesene Kohlenstoff gesellt sich dann dem Golde bei. Alkalifreie und dabei nichtregulinische Metalle von vollkommener Reinheit erhält man endlich durch Sublimation ihrer mit grösster Sorgfalt dargestellten Chloride im Chlorstrom und hinterherige Reduction des Sublimates durch Wasserstoffgas. Auf solche Weise gewann ich im Jahre 1867 jene dünnen Kobalt- und Nickelbleche, deren ich mich zur Ausführung der Atomgewichtsbestimmungen bediente, und hieraus erklärt es sich, dass ich nicht allein übereinstimmende Resultate, sondern auch Resultate erhalten habe, die, mag ihre Bestätigung auch wünschenswerth erscheinen, mindestens nicht durch eine Fehlerhaftigkeit der angewendeten Methode beeinflusst waren.

Endlich sei noch erwähnt, dass die von G. Krüss[1]) befürwortete, an sich sehr bequeme Methode der Ausfällung des Goldes durch schweflige Säure keine Anwartschaft auf unbedingte analytische Genauigkeit erheben kann und mindestens einer weiteren Durchprüfung empfohlen werden möchte. (Vergl. hierüber die Angaben in Gmelin-Kraut, Handb. d. Chem. III, 1019). Dagegen hat sich mir eine Lösung von salzsaurem Hydroxylamin als ein höchst zuverlässiges, rasch und sicher wirkendes Reductionsmittel für Goldlösungen erwiesen. Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt dieselbe langsam ein, aber beim Erhitzen scheidet sie unter Entweichen von Stickoxydulgas in kürzester Zeit alles Gold in Gestalt eines glänzend-gelben, krystallinischen Pulvers ab, welches sich auf das Leichteste auswaschen lässt.

Freiberg (Sachsen), den 21. März 1889.

Laboratorium der Königl. Bergakademie.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 238, 87.

184. M. Schöpff: Ueber einige Diphenylaminderivate.

[Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Mit grosser Leichtigkeit wirkt das Clemm'sche Dinitrobrombenzol ($Br:NO_2:NO_2 = 1:2:4$) auf Körper ein, die eine Amidogruppe enthalten, indem Bromwasserstoff abgespalten und ein Wasserstoffatom der Amidogruppe durch den Rest, $C_6H_3(NO_2)_2$, ersetzt wird. Aus dem Anilin, dessen Homologen und Substitutionsproducten sind auf diese Weise eine grosse Anzahl von Diphenylaminderivaten erhalten worden. Bisher nicht untersucht ist die Einwirkung des Dinitrobrombenzols auf die Amidophenole; im Folgenden erlaube ich mir die bisher mit *o*-Amidophenol erhaltenen Resultate anzuführen.

Oxydinitrodiphenylamin, $(OH)C_6H_4 . NH . C_6H_3(NO_2)_2$.

10 g Amidophenol und 24 g Dinitrobrombenzol werden im Einschlussrohr 5 Stunden bei 130—140° digerirt, das Reactionsproduct mit Wasser versetzt und unverändertes Dinitrobrombenzol mit Wasserdämpfen übergetrieben. Der im Kolben bleibende Rückstand wird mit verdünnter Säure behandelt, dann in Alkohol gelöst, woraus das Oxydinitrodiphenylamin in orangefarbenen Nadeln oder Blättchen erhalten wird, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 198—199° schmelzen. Die Analyse ergab folgende Werthe:

Ber. für $C_{19}H_9N_3O_5$		Gefunden
C	52.37	52.56 pCt.
H	3.27	3.55 »
N	15.27	15.16 »
O	29.09	— »

Der Körper ist leicht in Alkohol löslich und wird durch Wasser wieder gefällt, löslich in Aether, ziemlich in Chloroform, schwer in Benzol; Alkalien lösen ihn mit dunkelrother Farbe, Säuren scheiden ihn aus der Lösung wieder aus; in concentrirter Schwefelsäure löst er sich anfangs mit grüner Farbe, die später indigblau wird.

Beim Umkrystallisiren grösserer Mengen dieses Körpers war es mir aufgefallen, dass stets in geringer Menge ein sehr schwer in Alkohol löslicher Rückstand blieb, der sich mit auffallend starker grüner Fluorescenz in Chloroform, Benzol, Xylol löste. Ich vermuthete anfangs ein aus dem Oxydinitrodiphenylamin entstandenes Condensationsproduct in Händen zu haben, jedoch zeigte mir folgender Versuch, dass jener Körper unter dem Einfluss der nascirenden Bromwasserstoffsäure aus dem *o*-Amidophenol entstanden war. Es wurde Amidophenol in alkoholischer Lösung mit Bromwasserstoffsäure im Rohr

5 Stunden auf 150° erhitzt; auf Zusatz von Wasser fiel ein schmutzig violetter Niederschlag, der nach dem Trocknen genau dieselben Eigenschaften besass, wie der bei der Darstellung des Oxydinitrodiphenylamins erhaltene Körper. Er löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser violett, schliesslich rosa wird; in fast allen Lösungsmitteln ist er sehr schwer löslich, am besten in Eisessig, woraus sich die Verbindung in rothbraunen Blättchen mit bläulichem Schimmer abscheidet. Die Lösungen in Chloroform, Benzol, Xylol zeigen stark grüne Fluorescenz, weniger die Lösungen in Aceton, Amylalkohol, im durchfallenden Licht sind sie gelb. Ein Schmelzpunkt konnte nicht beobachtet werden, da der Körper ohne zu schmelzen über 300° in granatrothen Nadeln sublimirte; die Dämpfe zeigten auch die den Lösungen eigenthümliche Fluorescenz. Zur Analyse wurden die aus Eisessig erhaltenen Krystalle noch zweimal aus Xylol umkrystallisirt und lieferten folgende Zahlen:

$$C = 78.22 \text{ pCt.}, H = 4.32 \text{ pCt.}, N = 8.22 \text{ pCt.}$$

Die Substanz hat schwach basische Eigenschaften, sie löst sich in concentrirter Salzsäure mit blauer Farbe, bei einigem Stehen scheidet sich die Verbindung wieder unverändert aus; in concentrirter Salpetersäure löst sie sich gleichfalls mit blauer Farbe, beim Erhitzen erscheint die Lösung dunkelroth, beim Schütteln die Oberfläche bläulich.

Da die Ausbeute sehr gering war, musste ich mich vorläufig darauf beschränken, die Zusammensetzung des Körpers festzustellen, und Versuche, die Constitution dieser Verbindung aufzuklären, verschieben, bis mir mehr Material zur Verfügung steht. Zweifellos ist indessen der von mir aus dem *o*-Amidophenol durch Einwirkung einer Säure erhaltene Körper identisch mit dem von G. Fischer[1]) aus *o*-Amidophenol durch Oxydation mit Chlorkalk oder Blutlaugensalz hergestellten Körper, dessen Eigenschaften mit den eben beschriebenen vollkommen übereinstimmen, weniger das Ergebniss der Analysen, was nur dadurch zu erklären ist, dass infolge der Unschmelzbarkeit des Körpers ein Anhalt für die Reinheit der Substanz nicht vorhanden ist. Fischer stellt für denselben Durchschnittszahlen nach den seiner Analysen die Formel $C_{24}H_{10}N_3O_2$ auf, für die er aber unrichtige Zahlen berechnet, nämlich

C	76.15	während derselben folgende Zahlen entsprechen:	C	77.42
H	4.29		H	2.69
N	11.05		N	11.29
O	8.51		O	8.60

[1]) Journ. f. prakt. Chemie (2), 19, 318.

Ueber die Constitution des Körpers giebt er keine Aufklärung; es scheint mir indessen nicht unmöglich, dass bei der Oxydation des *o*-Amidophenols ein ähnlicher Vorgang stattfindet, wie ihn Fischer und Hepp[1]) bei der Oxydation des *o*-Phenylendiamins beschreiben. Ich habe daher die Versuche, die von G. Fischer nicht weiter verfolgt sind, wieder aufgenommen und hoffe darüber in einiger Zeit berichten zu können.

Acetoxydinitrodiphenylamin,
$C_2H_3O.O.C_6H_4NH.C_6H_3(NO_2)_2$.

Beim Erhitzen des Oxydinitrodiphenylamins mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler bildet sich ein Acetylderivat, das aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisirt, die bei 150° schmelzen und bei der Analyse folgende Zahlen lieferten:

Ber. für $C_{14}H_{11}N_3O_6$		Gefunden
C	53.00	— pCt.
H	3.47	— »
N	13.25	13.21 »
O	30.28	— »

Der Körper ist in Alkali unlöslich, ein Beweis, dass das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe durch Acetyl ersetzt ist.

Aethoxydinitrodiphenylamin,
$C_2H_5.O.C_6H_4.NH.C_6H_3(NO_2)_2$.

28 g Oxydinitrodiphenylamin werden in Alkohol gelöst, dazu 3 g Natrium gesetzt und allmählich am Rückflusskühler 17 g Jodaethyl hinzugefügt. Nach 4—5stündigem Kochen scheidet sich beim Erhalten der Aether in schönen rothen Nadeln ab, der Schmelzpunkt der wiederholt aus Alkohol umkrystallisirten Substanz liegt bei 164°.

Ber. für $C_{14}H_{13}N_3O_5$		Gefunden
N	13.86	13.53 pCt.

Methoxydinitrodiphenylamin,
$CH_3.O.C_6H_4.NH.C_6H_3(NO_2)_2$.

Der Methyläther wird leicht erhalten durch Einwirkung des Dinitrobrombenzols auf Anisidin in alkoholischer Lösung im Rohr und Behandeln des Productes mit Wasserdämpfen, wie oben beim Oxydinitrodiphenylamin angegeben ist. Er löst sich in Alkohol und krystallisirt daraus in rothen Nadeln, die bei 151° schmelzen.

Ber. für $C_{13}H_{11}N_3O_5$		Gefunden
N	14.53	14.31 pCt.

[1]) Diese Berichte XXII, 355.

Die Reduction des Oxydinitrodiphenylamins führte bisher zu keinem günstigen Resultat; besser geeignet erscheint der Aethyläther, jedoch gelang es mir auch hier nicht, die Base in reinem Zustand zu erhalten, da sie sich sehr leicht in Berührung mit der Luft wieder oxydirt.

Der Aethyläther wurde mit alkoholischem Schwefelammonium (ca. 20 pCt.) bei 100° im Rohr erhitzt; darauf wird fast zur Trockne eingedampft, der Rückstand zur Abscheidung des Schwefels mit verdünnter Salzsäure gekocht und aus dem Filtrat die Base mit Ammoniak ausgeschieden. Dieselbe fällt anfangs schwach gelblich gefärbt, wird aber allmählich dunkler. Man saugt möglichst schnell ab und trocknet dann über concentrirter Schwefelsäure. Durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Base lässt sich das salzsaure Salz derselben gewinnen und hoffe ich aus diesem die Base in reinem Zustande zu erhalten.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich noch einige Versuche, die ich schon früher ausgeführt habe, erwähnen.

Der Austausch der Halogenatome im Benzolkern erfolgt um so leichter, je mehr Nitrogruppen vorhanden sind; es war aber anzunehmen, dass auch bei Anwesenheit nur einer Nitrogruppe neben dem Halogenatom ein Austausch desselben erfolgen würde. Von den bis jetzt bekannten Dinitrohalogenbenzolen ist nur dasjenige dazu befähigt, das die eine Nitrogruppe in der Ortho-, die andere in der Parastellung zum Halogenatom enthält; in diesem Falle erfolgt der Austausch mit grosser Leichtigkeit, sehr schwer dagegen, wenn nur eine Nitrogruppe und zwar in der Orthostellung zum Halogenatom vorhanden ist, garnicht, wenn die Parastellung durch die Nitrogruppe besetzt ist.

o-Nitrodiphenylamin, $C_6H_5 . NH . C_6H_4 . NO_2$.

10 g Anilin und 15 g *o*-Chlornitrobenzol werden 15 Stunden mit etwas absolutem Alkohol am Rückflusskühler gekocht; zu langes Erhitzen führt zu Farbstoffbildung, desgleichen Erhitzen im Einschlussrohr über 100°. Die Reactionsflüssigkeit versetzt man mit Wasser und treibt unverändertes Anilin und Chlornitrobenzol mit Wasserdämpfen über, zuletzt geht auch das Nitrodiphenylamin über, dass sich theilweis im Kühler als orange gefärbter Körper absetzt. Man unterbricht dann die Operation, löst den Rückstand in Alkohol und fällt mit Wasser. Der Körper krystallisirt in lancetförmigen Blättchen, die bei 75° schmelzen.

	Ber. für $C_{12}H_{10}N_2O_2$	Gefunden
N	13.08	13.03 pCt.

Die Ausbeute ist nur gering.

Di-o-nitrophenylbenzidin,
$NO_2 . C_6H_4 . NH . C_6H_4 . C_6H_4 . NH . C_6H_4 . NO_2$.

Fügt man zu einer Lösung von überschüssigem o-Chlornitrobenzol in absolutem Alkohol Benzidin, so tritt sofort eine tief dunkelrothe Färbung ein; zur Vollendung der Reaction wird die Flüssigkeit mehrere Stunden im Sieden erhalten. Der aus dem Reactionsproduct erhaltene Körper löst sich in absolutem Alkohol und fällt auf langsamen Zusatz von Wasser in büschelförmig gruppirten, spiessigen Krystallen aus. Am besten löst sich der Körper in Eisessig, aus dem er beim Verdünnen mit Wasser und Zusatz von etwas Alkali in feinen Nadeln zu erhalten ist. Wie die Analyse zeigte, war die Reaction nach folgender Gleichung verlaufen:

$$\begin{matrix} C_6H_4 . NH_2 \\ C_6H_4 . NH_2 \end{matrix} + 2\,Cl . C_6H_4 . NO_2 = 2\,HCl + \begin{matrix} C_6H_4 . NH . C_6H_4 . NO_2 \\ C_6H_4 . NH . C_6H_4 . NO_2 \end{matrix}$$

	Ber. für $C_{24}H_{18}N_4O_4$	Gefunden
C	67.60	67.41 pCt.
H	4.23	4.49 »
N	13.15	— »
O	15.02	— »

Der Körper löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit schwach röthlicher Farbe, die auf Zusatz einer Spur eines Nitrites tief dunkelroth wird; der Schmelzpunkt liegt bei 240°.

---

185. P. Jacobson und E. Ney: Zur Kenntniss der orthoamidirten aromatischen Mercaptane. IV.

(Eingegangen am 28. März.)

Vor einigen Monaten berichtete der Eine von uns über die Einwirkung von salpetriger Säure auf das Orthoamidophenylmercaptan [1]). Das Verhalten der schwefelhaltigen Verbindung erwies sich in dieser Reaction als ganz abweichend von dem Verhalten ihres sauerstoffhaltigen Analogons: des Orthoamidophenols. Der Process verläuft nicht unter Bildung einer normalen Diazoverbindung, sondern es entsteht eine anhydridartige Verbindung: das Phenylendiazosulfid, C_6H_4  ,

[1]) Jacobson, diese Berichte XXI, 3104.

in ähnlicher Weise, wie die Einwirkung von salpetriger Säure auf Orthophenylendiamin zum Azimidobenzol, $C_6H_4\langle{}^{N}_{NH}\rangle N$, führt [1]).

Wir haben seitdem eine Reihe von Homologen des Phenylendiazosulfids gewonnen; zu ihrer Darstellung bedurften wir der Homologen des Orthoamidophenylmercaptans (bezw. ihrer Anhydroverbindungen), von denen bisher nur ein Amidotolylmercaptan durch Hess [2]) auf dem wenig ergiebigen Wege der Reduction des entsprechenden Toluidinsulfosäurechlorids erhalten war. Die vortreffliche Methode A. W. v. Hofmann's, nach welcher aus Benzanilid durch Siedenlassen mit Schwefel die Benzenylverbindung des Amidophenylmercaptans gewonnen wird, auf die Benzoylderivate der Anilin-Homologen auszudehnen, bot wenig Aussicht auf Erfolg, da bei der hohen Reactionstemperatur ein Intactbleiben der Methylgruppen unter der Einwirkung des Schwefels kaum zu erwarten ist. In der That theilte kurz vor Beginn unserer Versuche E. Gudeman [3]) mit, dass die Darstellung von Thioanhydrobasen auf diesem Wege nicht gelungen sei; nur aus dem *o*-Benztoluidid wurde durch Einwirkung von Schwefel eine geringe Menge der entsprechenden Benzenylverbindung erhalten. Derselbe hat ferner die von dem Einen von uns angegebene Methode der Oxydation von Thioamiden, nach welcher viele Thioanhydrobasen in sehr glatter Weise erhalten werden konnten [4]), auf ihre Anwendbarkeit zur Gewinnung von Derivaten eines Amidoxylylmercaptans geprüft. Zwar erhielt er die gewünschten Verbindungen auf diesem Wege, giebt aber an, dass die Ausbeute eine sehr geringe sei.

Wir haben mit dieser Methode bezüglich der Ausbeute bessere Erfahrungen als Gudeman gemacht. Durch Oxydation der Thioacetylverbindungen des *p*-Toluidins, des *m*-Xylidins und *ps*-Cumidins konnten wir die entsprechenden Aethenylverbindungen [5]) des Amido-

---

[1]) Auch für eine Verbindung aus der Classe der Amidophenole — das *m*-Diamido-*p*-Diphenol — ist ein ähnlicher Reactionsverlauf kürzlich von Kunze, (diese Berichte XXI, 3333) beobachtet worden (vgl. ferner Schütz ebenda 3531).

[2]) Hess, diese Berichte XIV, 492.

[3]) Diese Berichte XXI, 2549.

[4]) Jacobson, diese Berichte XIX, 1057 und 1811; XX, 1895, XXI, 2624.

[5]) Zur Gewinnung von Methenylverbindungen aus substituirten Thioformamiden ist die Methode, wie ich in Uebereinstimmung mit A. W. v. Hofmann (diese Berichte XX, 2261) hervorheben möchte, nicht geeignet. Es kann dies nicht befremden, da die Oxydation in alkalischer Lösung ausgeführt werden muss, Thioformanilid und seine Homologen aber in alkalischer Lösung viel leichter gespalten werden, als die substituirten Thioacetamide

tolyl-, Amidoxylyl- und Amidocumyl-mercaptans mit geringer Mühe in erheblicher Menge darstellen.

Darstellung von Derivaten der Homologen des Amidophenylmercaptans.

Die Gewinnung der zu unseren Versuchen als Ausgangsmaterial dienenden Thioacetylverbindungen geschah, wie in den früher beschriebenen Beispielen, durch Schmelzen der Acetylverbindungen mit Phosphorpentasulfid. Die gut getrocknete Acetylverbindung — erhalten durch 8—12stündiges Siedenlassen der Base mit überschüssigem Eisessig und Waschen des Reactionsproductes mit Wasser — wird mit $^3/_5$ ihres Gewichtes an Phosphorpentasulfid innig verrieben. Von diesem Gemenge stellt man sich eine grössere Menge auf einmal her, doch muss man dasselbe, wie in den früheren Mittheilungen schon öfter bemerkt wurde, zur Erzielung guter Ausbeuten, in kleinen Portionen verschmelzen, da bei längerer Dauer des Schmelzens, wie sie bei Anwendung grösserer Mengen unvermeidlich ist, ein Theil des Thioamids weiter verändert wird. Wir füllen daher das Gemenge in eine Reihe von Reagensröhrchen und erhitzen nun jedes einzelne unter fortwährendem Drehen und Schütteln über der Flamme nur so lange, bis der Inhalt grade vollkommen zusammengeschmolzen ist. Die Reagensröhrchen werden zertrümmert, der meist klebrige Inhalt durch Anspritzen mit etwas Alkohol aufgeweicht, in einer grossen Reibschale mit verdünnter Natronlauge übergossen und einige Zeit damit digerirt. Die alkalische Lösung wird filtrirt, und das in ihr enthaltene Thioamid durch Einleiten von Kohlensäure ausgefällt. Nach dieser ersten Behandlung mit Natronlauge ist die Schmelze hart genug geworden, um nun in der Reibschale zu Pulver zerstossen werden zu können. Man wiederholt das Ausziehen mit Natronlauge noch 3—4 Mal und fällt die vereinigten alkalischen Filtrate mit Kohlensäure aus. In der Regel ist das so erhaltene Thioamid schon krystallinisch und rein genug, um direct für die Oxydation verwendet werden zu können. Nöthigenfalls löst man es noch einmal in Natronlauge und fällt die filtrirte Lösung wieder mit Kohlensäure.

Von den in dieser Weise dargestellten Thioamiden war das Thioacetparatoluid, $CH_3 . C_6H_4 . NHCS . CH_3$, schon von Bernthsen und Trompetter[1]) und von Wallach und Pannes[2]) auf anderem Wege erhalten worden. Wir erhielten aus 200 g Acet-

---

und Thiobenzamide (vgl. A. W. v. Hofmann, diese Berichte X, 1097). Aus Thioformxylid konnte Gudeman trotzdem eine geringe Menge der entsprechenden Methenylbase erhalten. J.

[1]) Diese Berichte XI, 1759.

[2]) Diese Berichte XIII, 529.

toluid 92 g Thioacettoluid und fanden seinen Schmelzpunkt übereinstimmend mit der Angabe von Wallach und Pannes bei 131°. Das Thioacetxylid, $(CH_3)_2 . C_6H_3 . NHCS . CH_3$, erhielt Gudeman, ebenfalls durch die Schwefelphosphor-Reaction und giebt den Schmelzpunkt 80° an; wir finden denselben beträchtlich höher, nämlich bei 94—95°; die Ausbeute betrug in unseren Versuchen fast genau 50 pCt. des angewendeten Acetxylids (aus 250 g Acetxylid 124 g Thioacetylverbindung).

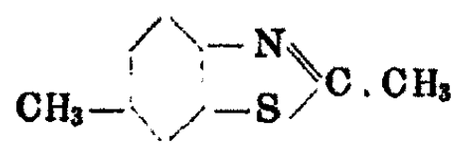
Eine Schwefelbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
S	17.89	18.41 pCt.

Das Thioacet-*ps*-Cumidid $(CH_3)_3 . C_6H_2 . NHCS . CH_3$ ist noch nicht beschrieben worden; aus Alkohol schiesst es in derben prismatischen Krystallen an; sein Schmelzpunkt liegt bei 114°. Aus 150 g Acetcumidid wurden 45 g Thioacetcumidid erhalten.

	Berechnet	Gefunden
S	16.61	16.89 pCt.

Oxydation des Thioacetteluidids: 78 g Thioacettoluidid werden in einem Quantum Natronlauge gelöst, welches 160 g Natriumhydroxyd enthält; die auf $2^1/_2$ Liter verdünnte Lösung wird zu 1560 ccm der 20 procentigen Kaliumferricyanid-Lösung gegeben. Nach dem Vermischen tritt sofort unter Abscheidung eines gelben Oeles der pyridinartige Geruch der Thioanhydrobasen auf. Man schüttelt die Flüssigkeit am nächsten Tage mit Aether aus, verjagt den Aether und destillirt das zurückbleibende Oel mit Wasserdampf. Das Aethenylamidotolylmercaptan:



geht als schwach grünlich gefärbtes Oel über, das man in Aether aufnimmt und nach dem Trocknen der Lösung mit Kali und dem Verjagen des Aethers destillirt. Der Siedepunkt liegt bei 265° (corr.); die Ausbeute betrug 32 g.

Die Verbindung ist schon von Hess[1]) erhalten und durch ein Platindoppelsalz charakterisirt worden. Wir erhielten das Golddoppelchlorid $C_9H_9NS . HCl, AuCl_3$ als einen schwachgelben Niederschlag, der aus mikroskopischen spiessförmigen Krystallen besteht und sich bei etwa 165° zu zersetzen beginnt.

	Berechnet	Gefunden
Au	39.20	39.51 pCt.

[1]) Diese Berichte XIV, 493.

Erhitzt man die Aethenylbase mit dem dreifachen Gewicht Kali und etwas Alkohol einige Stunden auf 180 — 190°, so wird sie in Essigsäure und Amidotolylmercaptan gespalten. Leitet man durch die wässrige Lösung des Rohrinhalts nach Zusatz von etwas Ammoniak einen andauernden Luftstrom, so wird das Mercaptan allmählich vollständig zu dem Diamidoditolyldisulfid:

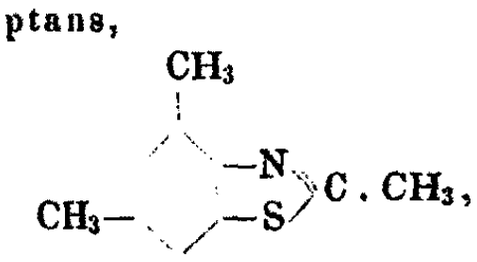
oxydirt. Dasselbe ist in Alkohol leicht löslich, krystallisirt in schwach grünlichgelb gefärbten Nadeln und schmilzt bei 89°. Seine Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	60.87	61.01 pCt.
H	5.79	6.07 »
S	23.21	23.28 »

Beim Erwärmen mit Acetylchlorid auf dem Wasserbade liefert es eine Diacetylverbindung: $\begin{matrix} S-C_7H_6 . NH . CO . CH_3 \\ | \\ S-C_7H_6 . NH . CO . CH_3 \end{matrix}$, welche in Alkohol schwer löslich ist, daraus in weissen seideglänzenden Nadeln krystallisirt und bei 204—206° schmilzt.

	Berechnet	Gefunden
S	17.79	18.35 pCt.

Oxydation des Thioacetxylids: 110 g Thioacetxylid werden in einer 190 g Natriumhydrat enthaltenden Menge Natronlauge gelöst; die auf 3 L verdünnte Lösung wird zu 1875 ccm der 20procentigen Ferricyankaliumlösung gegeben. Die weitere Verarbeitung geschah ebenso wie in dem eben beschriebenen Beispiel. Der Siedepunkt des schon von Gudeman in geringer Menge erhaltenen Aethenylamidoxylylmercaptans,



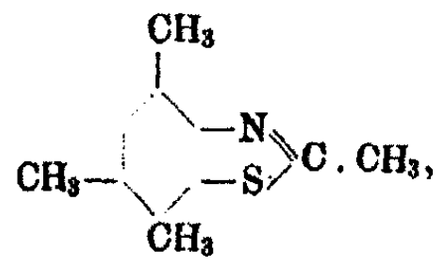
wurde bei 274° (corr.) beobachtet. Eine Schwefelbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
S	18.10	18.47 pCt.

Die Ausbeute betrug 35 g.

Oxydation des Thioacetcumidids: 39 g Thioacetcumidid wurden in 1 L 5procentiger Natronlauge gelöst, und diese Lösung zu 625 ccm der 20procentigen Ferricyanidlösung gegeben. Auf eine

Reinigung des Reactionsproductes durch Destillation mit Wasserdampf wurde in diesem Falle verzichtet, da schon das Aethenylamidoxylylmercaptan sich als nicht mehr ganz leicht flüchtig mit Wasserdämpfen erwiesen hatte. Nach 24stündigem Stehen wurde daher der entstandene Niederschlag filtrirt, und ihm die Base durch Digestion mit heisser verdünnter Salzsäure entzogen; beim Erkalten der heiss filtrirten Lösung schied sich das ziemlich schwer lösliche Chlorhydrat des Aethenylamidocumylmercaptans in prächtigen Nadeln ab; durch Digestion mit Ammoniak wurde daraus die freie Base in einer Ausbeute von 23 g erhalten. Dieselbe erwies sich indessen als nicht ganz einheitlich; sie enthielt neben dem bei 62° schmelzenden Hauptbestandtheil eine geringe Menge einer höher schmelzenden Verbindung, von welcher sie durch Schmelzen bei 60—65°, Absaugen des geschmolzenen Antheils und Krystallisation des letzteren aus Alkohol befreit wurde. Diese höher schmelzende Beimengung ist nicht näher untersucht worden, ihre Bildung rührt wahrscheinlich von einer Verunreinigung des als Ausgangsmaterial benutzten technischen Cumidins her. Durch die Trennung war die Ausbeute an reinem Aethenylamido-*ps*-Cumylmercaptan,



auf 15 g herabgedrückt worden. Dasselbe löst sich leicht in Alkohol und Aether, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in zolllangen, weissen, seideglänzenden Nadeln, besitzt einen unangenehmen Geruch, welcher an denjenigen des *ps*-Cumidins erinnert, und schmilzt bei 60—62°.

	Berechnet	Gefunden
S	16.78	16.63 pCt.

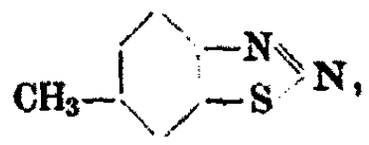
Phenylendiazosulfid und seine Homologen.

Aus den im Vorstehenden beschriebenen Aethenylverbindungen haben wir die entsprechenden Diazosulfide ohne vorherige Isolirung der Amidomercaptane in ähnlicher Weise gewonnen, wie das Phenylendiazosulfid aus dem Benzenylamidophenylmercaptan[1]. Die Verbindungen dieser Gruppe bilden sich auf diesem Wege in vortrefflicher Ausbeute (etwa 60 pCt. der Theorie); sie zeichnen sich durch eine ausserordentliche Krystallisationsfähigkeit aus, welche sich auch auf die durch Addition von einem Molekül Halogenalkyl entstehenden Derivate

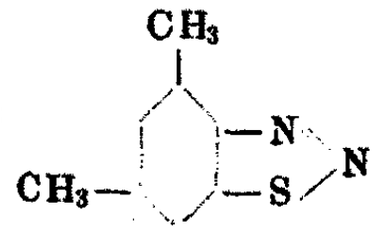
[1] Diese Berichte XXI, 3105.

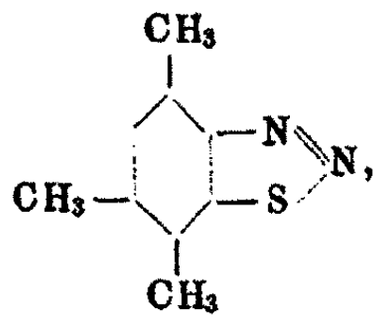
erstreckt. Da eine eingehendere Schilderung nächstens an anderem Orte gegeben wird, so möge hier nur ein kurzer Ueberblick Platz finden.

Das Toluylendiazosulfid,



krystallisirt in prächtigen farblosen, schiefwinkligen Tafeln und schmilzt bei 42—43°.

Xylylendiazosulfid:  , bildet glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 37°.

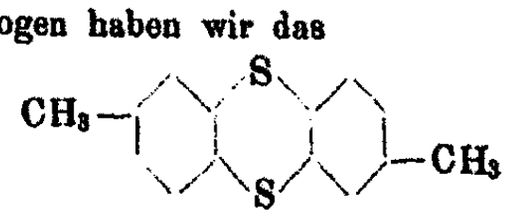
Cumylendiazosulfid:  , schiesst aus Alkohol in prismatischen Krystallen an. Schmelzpunkt 85°.

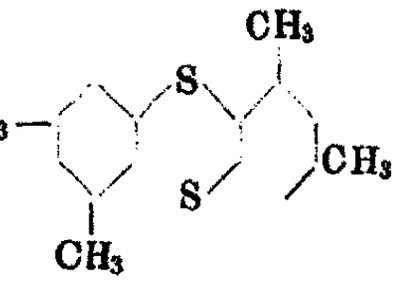
Wie schon eingangs dieser Mittheilung hervorgehoben wurde, stehen unter den bekannten Verbindungsgruppen den Diazosulfiden in ihrer Constitution am nächsten die Azimidoverbindungen. Die Körper beider Klassen sind als innere Anhydride von Diazoverbindungen aufzufassen und theilen mit einander die ausserordentliche Beständigkeit gegen solche Reagentien, welche bei eigentlichen Diazoverbindungen die Abgabe des Stickstoffs veranlassen. Sie unterscheiden sich wesentlich in ihrem Verhalten unter dem Einfluss höherer Temperaturen. Während die Azimide bei Temperaturen über 300° unzersetzt destilliren, gelingt die Destillation der Diazosulfide nur, wenn man die Siedetemperatur durch Anwendung des Vacuums unter 200° herabdrückt. Erhitzt man die Diazosulfide rasch in einem Röhrchen über der freien Flamme, so scheinen sie, wie für das Phenylendiazosulfid schon in der ersten Mittheilung angegeben wurde, anfänglich zwar auch unzersetzt zu destilliren, bald aber findet eine von dem Auftreten einer Flamme begleitete plötzliche Verkohlung statt. Sorgt man indessen durch Anwendung eines Bades für eine langsame Erhitzung, so lässt sich bei Temperaturen zwischen 200 und 250° eine ruhige Zersetzung erzielen; es entweicht ein regelmässiger Strom von Stickstoff, nach dessen Aufhören sich aus dem Rückstand das Di-

phenylendisulfid: $C_6H_4<^{S}_{S}>C_6H_4$, bezw. seine Homologen isoliren lassen. Die Reaction ist leicht verständlich; nach Abgabe des Stickstoffs bleibt aus einem Molekül Phenylendiazosulfid der zweiwerthige Rest: $C_6H_4<^{S-}$ übrig, welcher sich mit einem gleichartigen zu einem Molekül Diphenylendisulfid vereinigt.

Das Diphenylendisulfid ist früher von Stenhouse[1]), Graebe[2]) und von Friedel und Crafts[3]) als Nebenproduct bei einigen complicirt verlaufenden Processen beobachtet worden. In obiger Reaction entsteht diese Verbindung, welche durch ihre dem Anthracen, Phenazin, Acridin und Thiodiphenylamin ähnliche Atomgruppirung ein erhebliches Interesse beansprucht, als Hauptproduct. Mit Hülfe des leicht darstellbaren Phenylendiazosulfids wird es daher möglich sein, die Substanz in grösserer Menge herzustellen und sie im Hinblick auf diese in ihrer Constitution sich andeutenden Beziehungen näher zu untersuchen.

Von ihren Homologen haben wir das

Ditoluylendisulfid:  (Schmelzpunkt 116°)

und Dixylylendisulfid:  (Schmelzpunkt 118°)

gewonnen. Diese Verbindungen stehen dem Diphenylendisulfid an Krystallisationsfähigkeit nach, übertreffen dasselbe aber durch die Schönheit und Intensität der Farbenreaction, welche sie mit concentrirter Schwefelsäure liefern. Sie lösen sich zu einer prachtvoll königsblauen Flüssigkeit, deren Färbung auch bei sehr starker Verdünnung mit concentrirter Schwefelsäure noch ausserordentlich intensiv bleibt, während die violettrothe Lösung der Phenylenverbindung schon bei viel geringerer Verdünnung verblasst.

Göttingen. Universitäts-Laboratorium.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 149, 252.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 179, 178.
[3]) Diese Berichte XVII, Ref. pag. 377.

186. Ernst Beckmann: Verhalten von Ketonen und Aldehyden gegenüber metallischem Natrium bei Gegenwart indifferenter Lösungsmittel, insbesondere von Aether.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 16. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In dem mir soeben zugehenden Heft dieser Berichte machen A. W. Bishop und L. Claisen (S. 533) sehr interessante, den Campher, die Camphocarbonsäure u. a. betreffende Mittheilungen, denen zufolge eine vorläufige Bekanntgabe meiner bezüglichen Versuche im gegenseitigen Interesse liegt.

Bereits vor längerer Zeit habe ich behufs Ueberführung von Campher in Borneol die Einwirkung von Natrium auf Campher bei Anwesenheit indifferenter Lösungsmittel studirt[1]). Man ist zur Einleitung der Reaction durchaus nicht an die von Baubigny vorgeschriebene hohe Temperatur und die Anwendung hochsiedenden Toluols gebunden. In ätherischer Lösung reagirt das Natrium schon in der Kälte im Sinne der Gleichung:

$$2C_{10}H_{16}O + Na_2 = C_{10}H_{15}NaO + C_{10}H_{17}NaO.$$

Wasser scheidet aus den Natriumverbindungen ein Gemisch gleicher Moleküle Campher und Borneol ab.

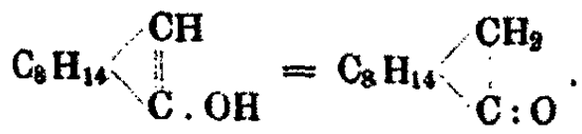
Lässt man auf das so erhaltene Product wiederum Natrium in ätherischer Lösung einwirken, so greift dasselbe nicht nur den Campher, sondern zugleich das Borneol an und der nascirende Wasserstoff führt alles Camphernatrium in Borneolnatrium über. Nebenher entsteht unter diesen Bedingungen in geringer Menge ein nicht flüchtiger, aus Alkohol in grossen, wasserklaren tetraëderähnlichen Krystallen sich ausscheidender Körper vom Schmelzpunkt 156°, welcher sich aller Wahrscheinlichkeit nach als Campherpinakon ausweisen wird.

Die Reduction des Menthons und verwandter ketonartiger Körper führt in derselben Weise zu entsprechenden Producten. Hr. Pleissner, welcher im hiesigen Laboratorium eine Untersuchung verschiedener Menthaöle ausführt, hat dies z. B. für den sauerstoffhaltigen Bestandtheil des Oeles von Mentha Pulegium bestätigt gefunden.

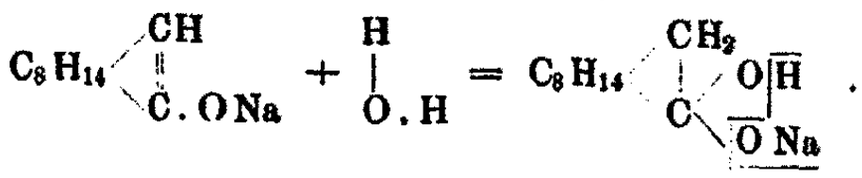
Die directe Ueberführbarkeit von Camphernatrium in Borneolnatrium, $C_9H_{16}C{<}^{H}_{ONa}$, durch Anlagerung von Wasserstoff macht wahrscheinlich, dass im Camphernatrium das Metall an Sauerstoff gebunden ist. Im Campher $CH_3 . C{<}^{CH_2 . CH_2}_{CO . CH_2}{>}C . C_3H_7$ steht eine

[1]) Vergl. Deutsches Reichs-Patent No. 42458 vom 27. März 1887 und Ann. Chem. Pharm. 250, 322, Anmerk.

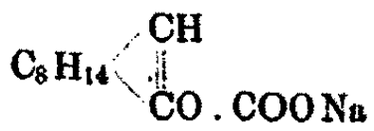
der Methylengruppen zwar einerseits mit negativem Carbonyl, andererseits aber mit positivem Alkyl in Verbindung; nach den herrschenden Ansichten sind diese Verhältnisse für die Substitution von Wasserstoff gegen Metall viel weniger günstig als eine Häufung negativer Gruppen, wie im Acetessigester u. a. Dies führte zu einer besonderen Berücksichtigung der Vorstellung, dass bei der Entstehung von Camphernatrium das Metall direct an den Sauerstoff trete; die Abspaltung eines Atoms Wasserstoff aus der leicht veränderungsfähigen Gruppe $..CH_2$ unter Entstehung einer Doppelbindung würde die Folge sein. Für die Rückverwandlung von Camphernatrium in Campher durch Wasser könnte man annehmen, dass zunächst Natrium gegen Wasserstoff ausgetauscht werde und dann durch eine Wanderung des letzteren die tautomere Form entstehe:



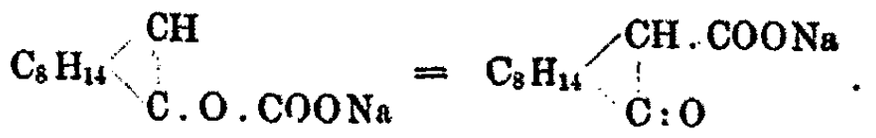
Viel einfacher gelangt man zum gleichen Ergebniss bei der Annahme, dass durch Anlagerung von Wasser die Doppelbindung gelöst wird und alsbald Natriumhydroxyd sich abspaltet:



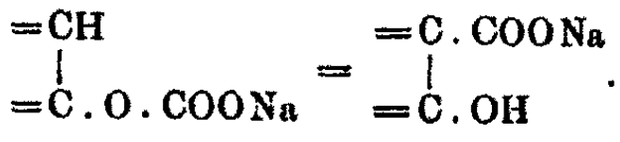
Behandelt man Camphernatrium mit Kohlensäureanhydrid, so entsteht bekanntlich camphocarbonsaures Natrium. Diesem könnte die Constitution



zukommen, aber es wäre auch hier möglich, dass analog der obigen Rückbildung des Camphers der an Stelle von Natrium tretende lockerer gebundene einwerthige Rest, COONa, zum Nachbaratom wandert:



Eine solche Umlagerung findet bekanntlich bei der Bildung von Salicylsäure nach der Kolbe-Schmitt'schen Synthese statt[1]), nur wird in diesem Falle der wandernde Carboxylrest gegen Wasserstoff ausgetauscht:



[1]) Journ. für prakt. Chem. 31, 397.

Zu der Formel $C_8H_{14}\begin{cases}CHCOOH\\ |\\ CO\end{cases}$ für Camphocarbonsäure würde man weiterhin durch die Vorstellung gelangen, dass Kohlensäure zunächst die Doppelbindung durch Anlagerung in folgender Weise löst:

$$C_8H_{14}\begin{cases}CH.CO\\ |\\ C.ONa\end{cases}O,$$

oder, nach einer freundlichst gesprächsweise mitgetheilten Ansicht des Hrn. Professor J. Wislicenus, unter Anlagerung an Kohlenstoff und directer Bindung des Natriums:

$$C_8H_{14}\begin{cases}CH.CO\\ |\\ C:O\,\underline{Na}\end{cases}O.$$

Insbesondere erscheinen diese Betrachtungen über Camphocarbonsäure durch die nach so vielen Seiten Licht verbreitenden Untersuchungen des Hrn. Professor W. Ostwald[1]) als berechtigt. Derselbe hat durch Bestimmungen des elektrischen Leitvermögens der Camphocarbonsäure in dieser das Bestehen einer directen Vereinigung von Carbonyl und Carboxyl, wie sie in der Roser'schen Formel $C_9H_{15}.CO.COOH$[2]) angenommen ist, ziemlich unwahrscheinlich gemacht. Dass auch die Betrachtungen Claisen's der oben entwickelten Formel für Camphocarbonsäure günstig sind, erweckt derselben schon von vornherein ein gewisses Vertrauen.

Zur weiteren Prüfung der Voraussetzung, dass Natrium sich direct an Carbonylgruppen anzulagern vermöge, habe ich zunächst die Einwirkung von Natrium auf ätherische Lösungen solcher Ketone untersuchen lassen, welche an dem der Carbonylgruppe benachbarten Kohlenstoffatom kein labiles Wasserstoffatom enthalten. Auch diese greift Natrium an.

Nach Versuchen des Hrn. Karl Herzberg verwandelt sich dabei Benzophenon in eine Natriumverbindung, welche sich bisweilen in grossen tiefblauen Krystallen am Natrium ansetzt[3]). An der Luft ist die Substanz äusserst unbeständig. Wasser erzeugt aus Benzophenonnatrium glatt Benzhydrol, dagegen liefert folgeweise Behandlung mit Kohlensäure und Wasser glatt Benzilsäure-Salz. Dies führt noth-

---

[1]) Abhandlungen der Königl. sächs. Gesellschaft der Wissenschaften 15, No. II, 226 und Zeitschr. f. physik. Chemie Bd. III.

[2]) Diese Berichte XVIII, 3112.

[3]) Bezüglich der blauen Färbung vergleiche die Mittheilungen von V. v. Richter, diese Berichte XXI, 2475.

wendig zu der Annahme, dass sich zwei Atome Natrium an das Benzophenon direct anzulagern vermögen:

$$(C_6H_5)_2:C<^{ONa}_{Na}\ ^{1)}\ \begin{cases} + 2H_2O = (C_6H_5)_2:C<^{OH}_{H} + 2NaOH \\ \qquad\qquad\qquad\qquad \text{Benzhydrol} \\ + CO_2 + H_2O = (C_6H_5)_2:C<^{OH}_{COONa} + NaOH\,. \\ \qquad\qquad\qquad\qquad \text{Benzilsäure} \end{cases}$$

Benzophenonnatrium

α-Phenylnaphtylketon verhält sich dem Benzophenon völlig analog. Man gewinnt *α*-Phenylnaphtylcarbinol (Schmp. 86.5°) bezw. *α*-Phenylnaphtylglycolsäure-Salz,

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_{10}H_8 \end{matrix}>C<^{OH}_{COONa} + 2H_2O \text{ (Schmp. 145°).}$$

Aus Benzil und Benzoïn entsteht, gleichviel ob Kohlensäure zur Anwendung kommt oder nicht, zur Hauptsache Hydrobenzoïn (Schmp. 135°).

Ersetzt man im Benzophenon eines der beiden Phenyle durch Methyl oder Wasserstoff, das heisst nimmt man Acetophenon bezw. Benzaldehyd zur Behandlung mit Natrium, so entstehen durch folgende Einwirkung von Wasser oder Kohlensäure und Wasser vorwiegend Pinakone: Acetophenonpinakon (F.-P. 120°) bezw. Hydrobenzoïn; es kommt also hier nur zur Anlagerung eines Atoms Natrium, während an Stelle des zweiten Kohlenstoffbindung zwischen zwei Molekülen eintritt. Aus Aceton hat Fittig[2]) bereits vermittelst Natrium Pinakon erhalten; nach neuen Versuchen entstehen ausserdem grosse Mengen hochsiedender Substanzen.

Die leichte directe Anlagerungsfähigkeit des Natriums an Carbonylsauerstoff auch ohne Vermittlung einer desmotropen Hydroxylform dürfte dadurch sicher gestellt sein[3]).

Nunmehr hat Hr. Herzberg die Camphocarbonsäure in nähere Untersuchung gezogen. Dieselbe giebt unter noch genauer festzustellenden Bedingungen ein Oxim, welches aus einem Gemenge von Aether und Petroleumäther in sehr schönen wetzsteinartigen Formen krystallisirt (F.-P. 160°). Das blosse Vorhandensein eines Carbonyls lässt aber nach Obigem eine neue Anlagerung von Natrium als möglich erscheinen. In der That hat Hr. Herzberg bei der Einwirkung von Natrium auf den zuerst von Roser[4]) dargestellten Aethyläther der

---

[1]) Versuche zur Ersetzung des Natriums durch organische Radikale sind hier wie z. Th. bei den folgenden Natriumverbindungen begonnen.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 110, 25; 114, 54.

[3]) Auch Chinone werden bei Gegenwart von Aether durch Natrium angegriffen. Zur Prüfung des Verhaltens von Carbonyl einer Carboxylgruppe sollen Versuche mit Phenylbenzoat dienen.

[4]) a. a. O.

Camphocarbonsäure wiederum eine Natriumverbindung erhalten. Der Versuch soll zeigen, ob damit die Fähigkeit, Natrium anzulagern, erschöpft ist.

Neben den Versuchen mit Campher werden in analoger Weise solche mit Menthon ausgeführt.

Hr. Herzberg wird über die Untersuchung später an geeigneter Stelle ausführlich berichten.

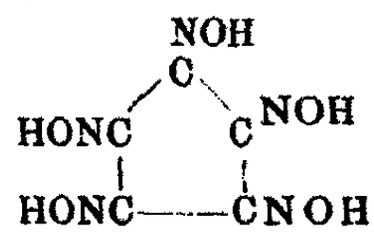
Leipzig. Zweites (physikalisches) chemisches Laboratorium der Universität.

---

187. R. Nietzki und H. Rosemann: Ueber die Oxime der Leukonsäure und ihre Reductionsproducte.

(Eingegangen am 27. März.)

Vor einigen Jahren haben Nietzki und Benckiser[1]) gezeigt, dass bei der Behandlung der Krokonsäure mit Hydroxylamin das Pentoxim der Leukonsäure:



entsteht. Daneben bildete sich stets eine Verbindung, deren Analyse für die Formel: $C_5H_6N_4O_5$ sprach. Es wurde damals unentschieden gelassen, ob hier ein Gemenge des Pentoxims mit einem Trioxim der Krokonsäure oder ein einheitlicher Körper vorlag.

Es haben nun die weiteren Versuche die letztere Annahme bestätigt.

Bei der Darstellung der Oxime erwies es sich als vortheilhaft, nicht wie früher von der Krokonsäure, sondern direct von der Leukonsäure auszugehen. Es wurde dabei folgendes Verfahren eingehalten:

30 g krokonsaures Kalium wurde allmählich in 45 g Salpetersäure von specifischem Gewicht 1.39, welche mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt war, unter Wasserkühlung eingetragen. Die so erhaltene farblose Leukonsäurelösung wird mit Wasser zum halben Liter

---

[1]) Diese Berichte XIX, 293.

aufgefüllt und unter Zusatz von 180 g salzsaurem Hydroxylamin erst einige Stunden auf 40—50° und schliesslich noch einen halben Tag auf die volle Wasserbadtemperatur erwärmt. Die in Form eines schwefelgelben Niederschlages ausfallenden Oxime werden in der von Nietzki und Benckiser (l. c.) angegebenen Weise durch Auflösen in Sodalösung und Ausfällen mit Kohlensäure getrennt.

Dabei scheidet sich das Pentoxim vollständig ab und kann durch Waschen mit Wasser und nochmaliges Lösen und Ausfällen rein erhalten werden.

Das zweite Oxim (wir wollen es schlechtweg Tetroxim nennen) wird zunächst aus der Mutterlauge durch Salzsäure abgeschieden.

Löst man es in Natriumcarbonat und sättigt nochmals mit Kohlensäure, so fällt noch etwas Pentoxim aus. Versetzt man die Mutterlauge mit Kochsalz, so scheiden sich lange gelbliche Nadeln eines Natriumsalzes ab.

Dasselbe wurde durch wiederholtes Auflösen und Aussalzen gereinigt.

Säuren schieden daraus das freie Oxim in Gestalt eines gelben Niederschlags aus.

Die Analysen ergaben zu Anfang Zahlen, welche für die früher gefundene Formel $C_5H_6N_4O_5$ sprachen. Der Wasserstoffgehalt wurde zu 3—3, 2 pCt. gefunden, während jene Formel 2.9, die um zwei Wasserstoffatome ärmere dagegen nur 2.0 pCt. Wasserstoff verlangt.

Der Körper $C_5H_6N_4O_5$ konnte ein Tetroxim der Krokonsäure sein, es musste dann allerdings eine Umlagerung des Hydroxyls in Ketonsauerstoff, ähnlich wie v. Baeyer dieses bei der Bildung des Phloroglucinoxims annimmt, stattgefunden haben.

Da aber die Oxime nicht wie früher aus Krokonsäure, sondern aus Leukonsäure, und zwar bei Gegenwart überschüssiger Salpetersäure dargestellt wurde, wird die Annahme einer Reduction der Leukonsäure durch das Hydroxylamin um so weniger wahrscheinlich, als Letzteres, wie früher gezeigt wurde, selbst die Krokonsäure zu Leukonsäure oxydirt.

Es lag viel näher, den Körper für das um zwei Wasserstoffatome ärmere Tetroxim der Leukonsäure $C_5(NOH)_4O$ anzusehen.

Ein mit besonderer Sorgfalt gereinigtes Product ergab einen Wasserstoffgehalt, welcher für die letztere Formel um 0.7 pCt. zu hoch, für die früher aufgestellte um 0.26 pCt. zu niedrig war. Da die mit Bleichromat ausgeführten Verbrennungen stets einen zu hohen Wasserstoffgehalt ergaben, so scheint damit die Frage zu Gunsten der wasserstoffärmeren Formel entschieden, und die Differenz muss wohl einer schwer zu entfernenden Verunreinigung zugeschrieben werden.

	Berechnet für $C_5H_6N_4O_5$	$C_5H_4N_4O_5$	Gefunden I.	II.	
C	29.70	30.00	29.83	—	pCt.
H	2.96	2.00	2.70	—	»
N	27.72	28.00	—	27.85	»

Das Tetroxim der Leukonsäure ist dem Pentoxim sehr ähnlich. Es verpufft wie dieses gegen 160°. Durch Erwärmen mit wässriger Hydroxylaminlösung wird es theilweise in das Pentoxim übergeführt.

Das oben erwähnte krystallinische Natronsalz löst sich äusserst leicht in Wasser und wird daraus sowohl durch Kochsalz als durch Alkohol abgeschieden. Es scheinen hier verschiedene Salze gebildet zu werden und der Natriumgehalt ist kein völlig constanter, doch stimmten die meisten Bestimmungen annähernd auf die Formel $C_5H_2N_4O_5Na_2$.

Die obwaltenden Differenzen waren vielleicht auch dem Umstand zuzuschreiben, dass sich das Salz nur sehr schwer von anhaftendem Chlornatrium befreien liess. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Tetroxim konnte eine gut charakterisirte Verbindung nicht erhalten werden, doch liess sich eine solche aus dem Pentoxim darstellen. Schlemmt man das Letztere mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid fein an und erwärmt längere Zeit auf 40—50° so löst sich ersteres allmählich auf, aber noch bevor dasselbe gänzlich verschwunden ist, scheiden sich kleine silberglänzende Blättchen aus. Man giesst die Masse, welche stets noch unverändertes Pentoxim enthält, in Wasser und trocknet den ausfallenden Niederschlag bei gelinder Wärme. Der Körper löst sich, wenn auch schwierig, in heissem Benzol und Chloroform, und krystallisirt daraus in hübschen farblosen Nadeln. Da die aus Chloroform krystallisirende Verbindung chloroformhaltig war, so wurde Benzol als Krystallisationsmittel gewählt. Die Analyse stimmte auf die Formel

$$C_5NOH(NOC_2H_3O)_4 + H_2O$$

also auf ein Tetracetylderivat des Pentoxims. Da eine aus Benzol krystallisirte Substanz nicht gut Krystallwasser enthalten kann, so muss hier eine Hydratbildung wie sie beispielsweise bei der Leukonsäure stattfindet, vorliegen.

Der Körper lässt sich nicht unverändert bei 100° trocknen und diese Operation musste deshalb bei einer Temperatur von 40—50° vorgenomman werden.

	Berechnet für $C_{13}H_{15}N_5O_{10}$	Gefunden I.	II.	
C	38.90	39.34	—	pCt.
H	3.61	3.89	—	»
N	17.45	—	17.83	»

Eine wasserfreie Verbindung vor der Formel $C_{13}H_{18}N_5O_9$ würde 40.73 pCt. Kohlenstoff und 3.45 pCt. Wasserstoff verlangen. Eine Garantie für die Richtigkeit obiger Formel bieten die gefundenen Zahlen nicht, denn ein Körper, welcher bei so niedriger Temperatur getrocknet werden musste, konnte immer noch etwas Benzol zurückhalten.

Pentamido-Pentol.

Schon vor mehreren Jahren wurden Versuche zur Reduction der Isonitrogruppen des Pentoxims angestellt, dieselben scheiterten jedoch einerseits an den Schwierigkeiten, mit denen die Beschaffung des Materials verknüpft war und einerseits an der grossen Zersetzlichkeit der entstehenden Producte.

Durch die von Nef aufgefundene bequeme Methode zur Darstellung der Nitranilsäure ist das erstere Hinderniss einigermaassen beseitigt worden, der zweite Umstand, die grosse Veränderlichkeit der Reductionsproducte war jedoch die Veranlassung, dass dieser Theil der Untersuchung mehr als ein halbes Kilo krokonsaures Kalium gekostet hat.

Die Reduction des Leukonpentoxims gelingt bei strenger Einhaltung des folgenden Verfahrens: In eine Lösung von einem Theil Zinnchlorür in 2 Theilen reiner concentrirter Salzsäure wird das noch feuchte Pentoxim sehr allmählig eingetragen. Dabei müssen die gebildeten Klumpen stets sehr sorgfältig zerrührt werden und die eintretende Erwärmung darf 40° nicht übersteigen. Das Oxim geht zunächst mit orangerother Farbe in Lösung. Später wird die Flüssigkeit farblos. Fängt die Reaction an träge zu werden, so fügt man noch etwas Zinnchlorürlösung hinzu. Es ist jedoch nicht rathsam mehr als 10—15 g Pentoxim auf einmal zu verarbeiten und es sind alsdann 100—150 g Zinnsalz und die doppelte Menge Salzsäure zur Reduction nöthig. Bei Verarbeitung grösserer Mengen tritt häufig, vermuthlich durch Einwirkung des Pentoxims auf das gebildete Reductionsproduct, eine Braunfärbung der Flüssigkeit ein, welche meistens mit einem Verlust des ganzen Materials gleichbedeutend ist.

Bei einer gut gelungenen Operation wird die Flüssigkeit schliesslich fast farblos, und es scheiden sich kleine ungefärbte Nadeln eines Zinndoppelsalzes aus, welche sich durch Zusatz concentrirter Salzsäure noch vermehren.

Dieses Zinndoppelsalz wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt, da aber das gebildete Amin ein Abdampfen seiner Lösung nicht verträgt, ohne völlig versetzt zu werden, darf man von vornherein nur wenig Wasser anwenden, so dass eine möglichst concentrirte Lösung erzielt wird.

Die durch Auswaschen des Schwefelzinns erhaltenen verdünnten Lösungen wurden für die nächste Operation aufgehoben.

In die entzinnte Lösung wurden nun unter starker Kühlung Salzsäuregas eingeleitet, und dadurch ein farbloses in sternenförmig gruppirten Täfelchen krystallisirendes Chlorhydrat ausgefällt. Beim Einleiten der Salzsäure muss jede Temperaturerhöhung, sowie ein zu grosser Ueberschuss an Säure vermieden werden, da sonst häufig völlige Zersetzung eintrat.

Das entstandene Salz ist in Wasser sehr leicht löslich, wird aber aus dieser Lösung sowohl durch concentrirte Salzsäure als auch durch Weingeist leicht abgeschieden. Seine wässrige Lösung bräunt sich beim Erwärmen schnell, ebenso zersetzt sich das trockene Salz schon beim Erwärmen auf 80—100° unter Schwärzung.

Es konnte daher nur im Exsiccator über Kalk getrocknet werden. Die Alkalien ertwickeln mit seiner Lösung direct Ammoniak.

Die Analyse führte zu der Formel: $C_5H_{17}N_5OCl_4$.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
C	19.67	19.82	—	—	—	—	—	pCt.
H	5.57	5.69	—	—	—	—	—	»
N	22.91	—	23.32	23.00	23.43	—	—	»
Cl	46.56	—	—	—	—	46.38	46.60	»

Diese Formel konnte in verschiedener Weise interpretirt werden. Entweder lag hier ein viersäuriges Chlorhydrat des Pentamidopentols, $C_5(NH_2)_5H(HCl)_4$ vor, welches noch ein Molekül Wasser enthielt, oder es war durch Reduction von nur vier Isonitrosogruppen ein Tetramidoisonitrosopentamethylen von der Constitution: $C_5H_4(NH_2)_4NOH(HCl)_4$ entstanden.

Die letztere Annahme wird durch die vollständige Indifferenz des Körpers gegen weitere Reduction, sowie durch seine Farblosigkeit unwahrscheinlich gemacht.

Sie wird aber fast vollständig beseitigt durch die Existenz des unten beschriebenen zweieinhalbsäurigen Sulfats, durch welche die Fünfsäurigkeit der Base bewiesen wird.

Allerdings gelang es bisher nicht, wasserfreie Salze des Körpers darzustellen, doch kann dieses nicht auffallen, da beim Trocknen jede höhere Temperatur vermieden werden musste.

Löst man das obige Chlorhydrat in Wasser und fügt Alkohol und etwas Aether hinzu, so fällt ein anderes, in farblosen Nadeln krystallisirendes Salz aus.

Die Analyse führte zu der Formel des dreisäurigen Salzes:

$$C_5(NH_2)_5H(HCl)_3 + H_2O.$$

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	
C	22.35	22.67	—	—	pCt.
H	5.88	6.10	—	—	»
N	26.07	—	26.45	—	»
Cl	38.66	—	—	38.70	»

Das dreisäurige Chlorhydrat färbte sich beim Liegen an der Luft ziemlich schnell grau.

Versetzt man die wässerige Lösung eines Chlorhydrats mit einem Ueberschuss verdünnter Schwefelsäure und darnach mit Weingeist, so scheiden sich farblose, glänzende Blättchen eines Sulfats aus. Die Analyse zeigte, dass hier das normale Sulfat von der Formel:

$$(C_5H_{11}N_5)_2(H_2SO_4)_5 + 2H_2O$$

vorlag.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	
C	14.85	14.46	14.37	—	—	—	pCt.
H	4.45	4.84	4.79	—	—	—	»
N	17.32	—	—	17.31	—	—	»
H_2SO_4	60.64	—	—	—	60.49	61.04	»

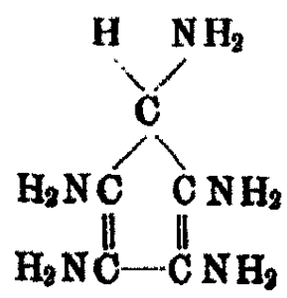
Das Salz ist wie die vorigen in Wasser leicht löslich, schwer löslich in Alkohol. Es ist wohl das beständigste von den Salzen des Pentamins. Platinchlorid erzeugte in den Lösungen der Chlorhydrate keine Fällung. Erst beim Eindunsten schieden sich grosse Krystalle eines Platindoppelsalzes ab, doch war letzteres ausserordentlich zersetzlich und konnte nicht in zur Analyse geeignetem Zustande erhalten werden.

Aus den oben mitgetheilten Analysen geht hervor, dass der den beschriebenen Salzen zu Grunde liegenden Base die Zusammensetzung: $C_5H_{13}N_5O$ oder $C_5H_{11}N_5 + H_2O$ zukommt.

Da das Leukonsäurepentoxim als ein fünffaches Isonitrosoderivat des Pentamethylens, C_5H_{10}, aufgefasst werden kann, so wäre fast zu erwarten gewesen, dass bei der Reduction ein Pentamidoderivat dieses Kohlenwasserstoffs von der Formel: $C_5H_5(NH_2)_5$ entstehen würde.

Statt dessen war das Pentamidoderivat des um 4 Wasserstoffatome ärmeren Kohlenwasserstoffs C_5H_6 gebildet worden, welch' Letzteren wir nach der Analogie mit dem Benzol »Pentol« nennen wollen.

Dem Pentamidopentol muss nothwendigerweise die nachstehende Constitutionsformel zukommen:



Die in dem Pentoxim paarweise vorhandenen Oximgruppen verhalten sich also gerade wie diejenigen eines Chinonoxims der Benzolreihe, denn diese gehen ebenfalls bei der Reduction in Amidoderivate des Benzols, aber nicht in solche des Benzolhydrürs über, eine Thatsache, welche fast als Argument gegen die Ketonformel der Chinone ins Feld geführt werden könnte. Wie zu erwarten, reagirt das Pentoxim auf Orthodiketone unter Bildung von Azinen oder Chinoxalinen. Die entstehenden Körper sind jedoch einerseits sehr zersetzlich, andrerseits in allen üblichen Lösungsmitteln unlöslich, so dass sie meistens nicht im analysenreinen Zustande erhalten werden konnten. Nur mit Diacetyl erhielten wir ein einigermaassen fassbares Chinoxalin. Fügt man zu der mit essigsaurem Natrium versetzten Lösung des isomeren Amins Diacetyl, so scheiden sich im Laufe von ca. 24 Stunden feine fast schwarze Nadeln aus, welche im durchfallenden Lichte violett erscheinen.

In Alkohol lösen sie sich zu einer braunen Flüssigkeit. Die Substanz konnte aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden, da sie sich bei höherer Temperatur zersetzt, musste sie im exsiccatortrockenen Zustande analysirt werden.

Die Analyse zeigte, dass hier zwei Moleküle Diacetyl auf ein Molekül des Pentamins unter Austritt von zwei Wassermolekülen reagirt hatten. Der niedrige Wasserstoffgehalt liess auf eine gleichzeitig stattgefundene Oxydation schliessen. Die erhaltenen Zahlen lassen sich am besten mit der Formel $C_{13}H_{13}N_5 + \frac{1}{2}H_2O$ in Einklang bringen.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	62.90	62.52	—	pCt.
H	5.65	5.64	—	»
N	28.22	—	28.11	»

Mischt man wässerige Lösungen von salzsaurem Pentamin und krokonsaurem Kalium, so scheidet sich ein orangefarbiger krystallinischer Niederschlag aus. Derselbe ist in allen Lösungsmitteln unlöslich. Beim Erhitzen auf 100° zersetzt er sich unter Schwärzung. Er konnte deshalb gleichfalls nur im Exsiccator getrocknet werden und war nicht wasserfrei zu erhalten.

Obwohl die Analyse nur annähernde Resultate ergab, so zeigte sie doch unzweifelhaft, dass hier zwei Krokonsäuremoleküle auf ein Molecül des Pentamins reagirt hatten und ein Azin von der Formel:

entstanden war.

	Berechnet für $C_{15}H_7N_5O_6 + H_2O$	Gefunden I.	II.	
C	48.51	47.75	—	pCt.
H	2.43	2.69	—	»
N	18.86	—	18.87	»

Bis jetzt ist es nicht gelungen, das Pentamin in Krokonsäure oder Leukonsäure zurückzuführen und dadurch seine Zusammengehörigkeit mit diesen Körpern zu beweisen. Durch salpetrige Säure werden die Salze sofort unter Stickstoffentwickelung zersetzt. Leukonsäure konnte jedoch in dem Reactionsproduct nicht nachgewiesen werden. Es war vielmehr eine völlige Zersetzung der Substanz eingetreten. Ebensowenig entsteht Krokonsäure bei der Behandlung des Körpers mit Alkalien.

Tetramido-Oxypentol.

Reducirt man das Tetroxim der Leukonsäure in der oben beschriebenen Weise mit Zinnchlorür und Salzsäure, so geht dasselbe in eine Tetramidoverbindung über. Da das Zinndoppelsalz des Letzteren jedoch viel löslicher ist, als dasjenige des Pentamins, so war die Reindarstellung des Körpers mit noch grösseren Schwierigkeiten verknüpft als bei Jenem.

Die Zersetzung des Zinndoppelsalzes und die Abscheidung des Chlorhydrats geschieht wie beim Tetramin, jedoch musste hier noch viel mehr jede Verdünnung der Flüssigkeit vermieden werden.

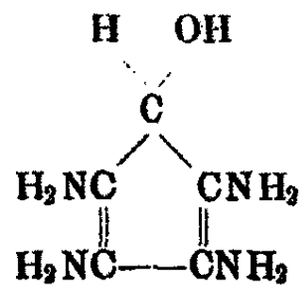
Durch Einleiten von Salzsäuregas in die stark gekühlte Flüssigkeit krystallisiren kleine farblose Oktaeder des Chlorhydrats.

Dasselbe wurde durch Zusatz von Schwefelsäure und Alkohol zu der wässrigen Lösung in das schwerer lösliche und darum handlichere Sulfat übergeführt.

Letzteres krystallisirt in kleinen farblosen Nadeln, deren Zusammensetzung im exsiccatortrocknem Zustande der Formel $C_5HOH(NH_2)_4(H_2SO_4)_2 + H_2O$ entspricht.

	Berechnet	Gefunden I	II	III
C	16.85	16.67	—	—
H	4.49	4.77	—	—
N	15.72	—	15.90	—
H_2SO_4	55.00	—	—	55.01

Der Körper ist somit das viersäurige Salz des Tetramidooxypentols:



In dem oben erwähnten Chlorhydrat wurde nur Chlor und Stickstoff bestimmt und diese Analysen führten zu der Formel des dreisäuren Salzes: $C_5H(NH_2)_4OH(HCl)_3$

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
Cl	42.34	41.80	—
N	22.26	—	22.40

Die Darstellung und Reinigung dieser Tetraminsalze war eine so mühsame und erforderte soviel Material, dass wir auf eine weitere Untersuchung derselben verzichteten.

In seinem Verhalten ist das Tetramin dem Pentamin durchaus ähnlich. Es zersetzt sich wie dieses beim Erwärmen unter Schwärzung und erleidet durch Alkalien sowie bei der Behandlung mit salpetriger Säure ähnliche Veränderungen.

Basel, Universitätslaboratorium.

Berichtigungen:

Jahrg. XXII,	No. 5,	S. 607,	Z. 1 v. o.	lies:	»Carbonylgruppen der Oximirung unzugänglich« statt »Carbonylgruppen unzugänglich«.
»	»	» 5,	» 705, » 2 v. u.	lies:	»mitgetheilt« statt »mitgetheift«.
»	»	» 5,	» 707, » 2 v. o.	lies:	»veranlasste« statt »veranlassten«.
»	»	» 5,	» 707, » 8 v. o.	lies:	»ist uns« statt »ist es uns«.
»	»	» 5,	» 707, » 13 v. u.	lies:	»die Verbindung« statt »der Verbindung«.
»	»	» 5,	» 707, » 2 v. u.	lies:	»durch die Form« statt »durch Form«.
»	»	» 5,	» 708, » 2 v. o.	lies:	»Einmal die« statt »Einmal sei die«.
»	»	» 5,	» 709, » 19 v. o.	lies:	»besteht die« statt »besteht zwischen ihnen die«.
»	»	» 5,	» 709, » 2 v. u.	lies:	»oben« statt »S. 6«.
»	»	» 5,	» 709, » 2 v. u.	lies:	»Theile« statt »Theilen«.
»	»	» 5,	» 710, » 22 v. o.	lies:	»kalten« statt »kaltem«.
»	»	» 5,	» 711, » 6 v. o.	lies:	»β« statt »γ«.
»	»	» 5,	» 711, » 17 v. o.	lies:	»207°« statt »200°«.
»	»	» 5,	» 712, » 2 v. o.	lies:	»von« statt »oder«.
»	»	» 5,	» 712, » 10 v. o.	lies:	»Alkohol« statt »Alkhol«.
»	»	» 5,	» 713, » 7 v. o.	lies:	»nur« statt »und«.
»	»	» 5,	» 715, » 2 v. u.	lies:	»Substanz, welche durch Spaltung des« statt »Substanz des«.
»	»	» 5,	» 716, » 3 v. o.	lies:	»$C_{14}H_{10}N_2O$« statt »$C_{14}H_{10}NO_2$«.
»	»	» 5,	» 716, » 14 v. o.	lies:	»Benzildioxim-Molecüls« statt »Benzildioxim-Materials«.
»	»	» 5,	» 716, » 10 v. o.	lies:	»Essigsäureäthylester« statt »Essigsäureethylester«.
»	»	» 5,	» 716, » 15 v. u.	lies:	»γ-Dioxim« statt »Di-γ-oxim«.

Nächste Sitzung: Montag, 8. April 1889, 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. April 1889.

Vorsitzender: Hr. H. Wichelhaus.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Coste, J. H., London;
Lesinsky, J., Göttingen;
Ruer, Dr. Rud., Münster i. W.;
Coblenz, Virgil, Strassburg i. E.;
Kandel, Elias,
Düll, Georg,
Klenker, Otto,
Grünberg, Isak, } München;
Herwig, Felix, Würzburg;
Ludwig, Dr. Eugen, Crasowa (Rumänien).

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Falkenbach, F., Adr. Haarmann & Walz, Elberfeld (durch R. Haarmann und F. Tiemann);
Kraus, Alfred, Franzensring 22, Wien I (durch L. Liebmann und H. Strache);
Ewer, Adolph, i. F. Ewer & Pick, Kronenstrasse 18, Berlin W. (durch J. Perl und G. Tobias);
Meerson, Dr. S., Adr. Gebrüder Ginsberg, Zawiercie (Russ. Polen) (durch A. Rosenheim und A. Wohl);
Kundrát, Fr., Chemiker, Pilsen (Böhmen) (durch B. Raýman und F. Tiemann);
Anderlini, Dr. Francesco, Privatdocent a. d. Universität Padua (durch G. Ciamician und G. Magnanini).

Der Vorsitzende:
H. Wichelhaus.

Der Schriftführer:
I. V.
A. Bannow.

Mittheilungen.

188. Heinrich Goldschmidt und August Gessner: Ueber das Cumylamin.

[Zweite Mittheilung.]

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

In Fortsetzung unserer Untersuchung des Cumylamins[1]),

$$C_6H_4 < \begin{matrix} C_3H_7(1) \\ CH_2 . NH_2(4) \end{matrix},$$

haben wir das Verhalten dieser Base gegen Diazochloride geprüft. Hierbei hat es sich gezeigt, dass das Cumylamin sich genau so verhält wie das Benzylamin. So wie für dieses von H. Goldschmidt und J. Holm[2]) nachgewiesen ist, dass es mit Diazochloriden Monodiazoamidokörper der allgemeinen Formel $C_6H_5 . CH_2 . NH . N_2 . X$ bildet, so hat es sich auch für das Cumylamin herausgestellt, dass es bei der gleichen Behandlung Verbindungen $C_3H_7 . C_6H_4 . CH_2 . NH . N_2X$ liefert nach der Gleichung:

$$2C_3H_7 . C_6H_4 . CH_2 . NH_2 + X . N_2Cl = C_3H_7 . C_6H_4 . CH_2 . NH_2 . Cl + C_3H_7 . C_6H_4 . CH_2 . NH . N_2X.$$

Diazobenzolcumylamin, $C_6H_4 < \begin{matrix} C_3H_7 \\ CH_2 . NH . N_2 . C_6H_5 \end{matrix}$.

Cumylamin (2 Mol.), das nach der von uns in der ersten Mittheilung angegebenen Methode durch Reduction von Cuminaldoxim bereitet worden war, wurde unter Zusatz von etwas Weingeist in Wasser gelöst, und zu dieser Lösung wurde nach und nach Diazobenzolchlorid (1 Mol.) zugefügt. Der entstandene gelbrothe Niederschlag wurde mit Aether aufgenommen. Der nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende feste Körper wurde so lange mit Ligroïn gewaschen, bis sich dieses nicht mehr roth färbte. So wurden schwach gelblich gefärbte Krystallblättchen vom Schmelzpunkte 50—51° erhalten. In ihnen lag das Diazobenzolcumylamin vor.

---

[1]) Diese Berichte XX, 2413.

[2]) Diese Berichte XXI, 1016.

I. 0.1483 g gaben 0.4084 g Kohlensäure und 0.1039 g Wasser.
II. 0.1603 g gaben 0.4416 g Kohlensäure und 0.1138 g Wasser.
III. 0.1779 g gaben 26.8 ccm feuchten Stickstoff bei 17.5° und 714.5 mm Druck.

	Gefunden I.	II.	III.	Berechnet für $C_{16}H_{19}N_3$
C	75.11	75.13	—	75.89 pCt.
H	7.78	7.89	—	7.51 »
N	—	—	16.37	16.60 »

Der Körper ist sehr leicht löslich in Aether, etwas weniger in Benzol und Alkohol, noch weniger in Ligroïn. Mit Säuren übergossen zersetzt er sich wie die analogen Benzylaminderivate unter Stickstoffentwicklung.

Diazobenzolcumenylphenylharnstoff, $CO\begin{cases} N\begin{cases} N_2 . C_6H_5 \\ C_{10}H_{13} \end{cases} \\ NH . C_6H_5 \end{cases}$

Um die oben gegebene Constitutionsformel des Diazoamidokörpers zu prüfen, wandten wir die von dem Einen von uns und Holm l. c. beschriebene Methode an. Zu dem Zweck stellten wir uns aus Diazobenzolcumylamin und Phenylisocyanat den Diazoharnstoff dar und zerlegten diesen durch Kochen mit Salzsäure. Der Diazoharnstoff wurde aus der erwärmten Ligroïnlösung des Diazobenzolcumylamins durch Zusatz von Phenylcyanat als eine weisse, krystallinische Masse abgeschieden, die bei 99° zu sintern begann und bei 101° schmolz. Die Analyse stimmte auf die Formel $C_{23}H_{24}N_4O$.

0.1039 g gaben 14.5 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 721.5 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
N	14.98	15.05 pCt.

Der Diazoharnstoff wurde mit einer Mischung von einem Theil concentrirter Salzsäure mit zwei Theilen Wasser gekocht. Hierbei trat anfangs, wie dies Goldschmidt und Molinari[1]) beim Zerlegen von Diazoharnstoffen beobachtet haben, der Geruch nach Phenylcyanat auf, später Phenolgeruch. Aus der Flüssigkeit schied sich ein rothgefärbtes Harz aus. Durch Auskochen desselben mit Benzol liessen sich reichliche Mengen von Phenylcumenylharnstoff, $CO<\begin{matrix} NH . C_6H_5 \\ NH . C_{10}H_{13} \end{matrix}$, gewinnen. Aus dem Auftreten dieses Körpers folgt, dass dem Diazoharnstoff wirklich die oben angeführte Formel

[1]) Diese Berichte XXI, 2557.

$CO\begin{cases} N<\begin{matrix}N_2 . C_6H_5\\ C_{10}H_{13}\end{matrix} \\ NH . C_6H_5\end{cases}$ zukommen muss. Dann ist aber der Diazoamidokörper selbst in der That Diazobenzolcumylamin, $C_6H_4<\begin{matrix}C_3H_7\\ CH_2 . NH . N_2 . C_6H_5\end{matrix}$. Was das Auftreten von Phenylcyanat bei der Spaltung mit Salzsäure betrifft, so rührt dasselbe daher, dass ein Theil des Diazoharnstoffs die sogenannte Cyanatspaltung erlitten hat unter intermediärer Regenerirung des Diazobenzolcumylamins, das durch die vorhandene Salzsäure sofort nach Art der Diazoamidokörper weiter zerlegt wird:

$$CO\begin{cases} N<\begin{matrix}N_2 . C_6H_5\\ C_{10}H_{13}\end{matrix} \\ NH . C_6H_5\end{cases} = C_6H_5 . NCO + C_{10}H_{13} . NH . N_2 . C_6H_5 .$$

p-Diazotoluolcumylamin, $C_6H_4<\begin{matrix}C_3H_7\\ CH_3 . NH . N_2 . C_6H_4 . CH_3 p\end{matrix}$.

Diese Verbindung wird in derselben Weise, wie das Diazobenzolcumylamin, durch Wechselwirkung von 2 Mol. Cumylamin und 1 Mol. *p*-Diazotoluolchlorid gewonnen. Bei langsamer Krystallisation wird sie in gelblichen rhomboëdrischen Täfelchen, beim Ausfällen aus heissen concentrirten Lösungen in Form glänzender, sternförmig gruppirter Nädelchen erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 79°. Der Körper ist leicht löslich in Aether, Benzol, Alkohol, etwas weniger in Ligroïn.

I. 0.1389 g gaben 0.3889 g Kohlensäure und 0.0989 g Wasser.

II. 0.0975 g gaben 14.2 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 717 mm Druck.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{17}H_{21}N_3$
C	76.36	—	76.40 pCt.
H	7.91	—	7.86 »
N	—	15.69	15.72 »

p-Diazotoluolcumenylphenylharnstoff,

$$CO\begin{cases} N<\begin{matrix}N_2 . C_6H_4 . CH_3 p\\ C_{10}H_{13}\end{matrix} \\ NH . C_6H_5\end{cases} .$$

Der aus dem Diazoamidokörper mittelst Phenylcyanat gewonnene Diazoharnstoff bildet feine, weisse Nädelchen vom Schmelzpunkt 124°.

0.1313 g gaben 17.7 ccm feuchten Stickstoff bei 19.5° und 725.5 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{24}H_{26}N_4O$
N	14.74	14.51 pCt.

Bei der Spaltung mit Salzsäure gab auch dieser Diazoharnstoff reichlich Phenylcumenylharnstoff, woraus die Richtigkeit der oben gegebenen Formel folgt. Das Einwirkungsproduct von *p*-Diazotoluolchlorid auf Cumylamin ist damit als *p*-Diazotoluolcumylamin, $C_{10}H_{13}.NH.N_2.C_7H_7$, erkannt. Es hat sich demnach gezeigt, dass Diazochloride mit Cumylamin Monodiazoamidokörper liefern, in welchen die Imidgruppe an den Cumenylrest gebunden ist.

Vom Cumylamin wurden noch folgende Derivate dargestellt:

Saures Cumylaminsulfat, $C_{10}H_{13}.NH_2, H_2SO_4$, scheidet sich beim Uebergiessen der Base mit verdünnter Schwefelsäure in weissen Blättchen aus. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Ein aus Wasser umkrystallisirtes Präparat gab bei der Analyse folgende Werthe:

I. 0.0829 g gaben 0.0787 g Baryumsulfat.

II. 0.1279 g gaben 6.8 ccm feuchten Stickstoff bei 17.5° und 719 mm Druck.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{10}H_{13}.NH_2, H_2SO_4$
S	13.04	—	12.96 pCt.
N	—	5.83	5.67 »

Salpetersaures Cumylamin, $C_{10}H_{13}.NH_2, HNO_3$, wurde durch Umsetzung von salzsaurem Cumylamin mit Silbernitrat, sowie durch Eindampfen einer Lösung der Base in verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade erhalten. Es bildet grosse, glänzende Blättchen, die bei 155—157° schmelzen und in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

0.0942 g gaben 11.8 ccm feuchten Stickstoff bei 10.5° und 818.5 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
N	13.82	13.20 pCt.

Cumenylcarbaminsaures Cumylamin, $C_{10}H_{13}.NH.COOH, C_{10}H_{13}NH_2$, bildet sich aus dem freien Cumylamin durch Absorption von Kohlensäure schon beim Stehen an der Luft. Zur Analyse wurde es durch Einleiten von Kohlensäure in die Lösung der Base in Benzol, Verdunstenlassen des Lösungsmittels und Waschen des Rückstandes mit Aether bereitet. So wurden glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 97.5° erhalten.

I. 0.1176 g gaben 0.3163 g Kohlensäure. Die Wasserbestimmung ging verloren.

II. 0.0835 g gaben 6.6 ccm feuchten Stickstoff bei 18.5° und 716 mm Druck.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{21}H_{30}N_2O_2$
C	73.34	—	73.68 pCt.
N	—	8.57	8.19 »

Benzoylcumylamin, $C_{10}H_{13}.NH.CO.C_6H_5$, wurde aus Cumylamin und Benzoylchlorid bereitet. Es stellt, aus Benzol umkrystallisirt, perlmutterglänzende Blättchen vor, die bei 93° schmelzen und leicht in Alkohol und Benzol, etwas weniger in Aether löslich sind. Ligroïn nimmt sehr wenig davon auf.

0.1389 g gaben 7 ccm feuchten Stickstoff bei 15° und 713 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $B_{17}H_{19}NO$
N	5.53	5.53 pCt.

Dicumenyloxamid, $\begin{matrix} CO.NH.C_{10}H_{13} \\ CO.NH.C_{10}H_{13} \end{matrix}$, entsteht bei Vereinigung von Cumylamin und Oxaläther unter Wärmeentwickelung als weisses, krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 181—182°.

0.1385 g gaben 10.1 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 720 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{28}N_2O_2$
N	8.01	7.95 pCt.

Dicumenylharnstoff, $CO<\begin{matrix} NH.C_{10}H_{13} \\ NH.C_{10}H_{13} \end{matrix}$, den schon Raab[1]) aus Cumenylcyanat und Cumylamin dargestellt hat, bereiteten wir durch Einwirkung von in Benzol gelöstem Phosgen auf Cumylamin. So erhielten wir glänzende, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 118° (Raab fand den Schmelzpunkt bei 122°).

0.0373 g gaben 6.7 ccm feuchten Stickstoff bei 12° und 722.5 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{21}H_{28}N_2O$
N	8.65	8.64 pCt.

p-Tolylcumenylharnstoff, $CO<\begin{matrix} NH.C_6H_4.CH_3\,p \\ NH.C_{10}H_{13} \end{matrix}$, wurde durch Vereinigung der ätherischen Lösung von Cumylamin und *p*-Tolylcyanat bereitet. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet er atlasglänzende, weisse, verfilzte Nädelchen, die bei 150° schmelzen, in Alkohol leicht, in Aether ziemlich löslich sind, während Benzol wenig, Ligroïn fast gar nichts davon aufnimmt.

0.1178 g gaben 10.6 ccm feuchten Stickstoff bei 16.5° und 722.5 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{22}N_2O$
N	9.86	9.93 pCt.

Allylcumenylthioharnstoff, $CS<\begin{matrix} NH.C_3H_5 \\ NH.C_{10}H_{13} \end{matrix}$, wurde durch Vereinigung der Benzollösungen von Cumylamin und Allylsenföl und Erwärmen der Mischung dargestellt. Nach dem Verdunsten des Benzols hinterblieb ein Oel, das nach einiger Zeit erstarrte. Durch Waschen mit Ligroïn wurde der Körper gereinigt. Im reinen Zustande besass er den Schmelzpunkt 47°.

---

[1]) Diese Berichte X, 52.

I. 0.2464 g gaben 0.232 g Baryumsulfat.

II. 0.2356 g gaben 25.5 ccm feuchten Stickstoff bei 24.8° und 717.25 mm Druck.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{14}H_{16}SN_2$
S	12.92	—	12.89 pCt.
N	—	11.40	11.29 »

Salzsaures Cumenylthiohydantoïn,

$$C_{10}H_{13}.N.C\begin{cases} S-CH_2 \\ NH-CO \end{cases}, HCl,$$

wurde durch Erwärmen einer weingeistigen Lösung von Cumenylthioharnstoff mit Monochloressigsäure bereitet. Es bildet farblose, glänzende Krystalle, die zwischen 225 und 235° unter Zersetzung schmelzen.

0.1394 g gaben 12.2 ccm feuchten Stickstoff bei 15° und 733 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{16}N_2SO$
N	9.84	9.85 pCt.

Zürich. Chem. analyt. Laboratorium des Polytechnikums.

---

189. Heinrich Goldschmidt und Victor Badl: Ueber die Disdiazoamidokörper.

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

Unter Diadiazoamidokörpern verstehen wir solche Verbindungen, die von primären Aminen durch Ersatz der beiden Amidwasserstoffatome durch zwei Diazoreste deriviren. Eine derartige Verbindung ist bereits beschrieben worden, es ist diese das Dis-*p*-diazotoluoläthylamin, $C_2H_5.N<^{N_2.C_7H_7\,p}_{N_2.C_7H_7\,p}$, das der Eine von uns gemeinschaftlich mit J. Holm durch Einwirkung von *p*-Diazotoluolchlorid auf Aethylamin erhalten hat [1]). Die Entstehung dieses Körpers geht, wie l. c. angegeben ist, nach folgender Gleichung vor sich:

$$3\,C_2H_5.NH_2 + 2\,C_7H_7.N_2.Cl$$
$$= 2\,C_2H_5.NH_2,\ HCl + C_2H_5.N<^{N_2.C_7H_7}_{N_2.C_7H_7}.$$

---

[1]) Diese Berichte XXI, 1025.

Die Bildung eines Disdiazoamidokörpers bei dieser Reduction war auffallend, da ja bekanntlich die primären aromatischen Amine hierbei nur Monodiazoamidokörper liefern und die Basen der Benzylaminreihe, wie Goldschmidt und Holm[1]) gezeigt haben, sich ihnen völlig analog verhalten. Zudem haben Baeyer und Jaeger[2]) angegeben, dass aus Aethylamin und Diazobenzolnitrat Diazobenzoläthylamin, $C_2H_5 . NH . N_2 . C_6H_5$, entsteht. Wir haben uns daher die Aufgabe gestellt, zu untersuchen, wie die Reaction zwischen primären Aminen der Fettreihe und Diazochloriden verläuft, ob die Bildung von Disdiazoamidokörpern hierbei das Normale ist oder aber nur vereinzelt auftritt. In den Bereich der Untersuchung wurden Methylamin, Aethylamin und Allylamin gezogen.

Methylamin und Diazobenzolchlorid.

Zu einer 33procentigen Lösung von Methylamin wurde unter Kühlung eine Lösung von Diazobenzolchlorid hinzugegossen. Das Verhältniss von Base und Chlorid war entsprechend der Gleichung:

$$3\,CH_3 . NH_2 + 2\,C_6H_5 . N_2Cl$$
$$= 2\,CH_3 . NH_2,\ HCl + CH_3 . N{<}^{N_2 . C_6H_5}_{N_2 . C_6H_5}$$

gewählt. Hiebei schied sich ein Niederschlag ab, der der Flüssigkeit mittelst Aether entzogen wurde. Die nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende Krystallmasse wurde scharf abgepresst und mehrmals aus Aether umkrystallisirt. So wurden prachtvolle, lange, hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 112—113° gewonnen. Der Körper löst sich in Aether und Benzol leicht, in Alkohol und Ligroïn in grösserer Menge nur in der Wärme. Die Analysen stimmten auf die Formel $C_{13}H_{13}N_5$, es war also wirklich Disdiazobenzolmethylamin, $CH_3 . N{<}^{N_2 . C_6H_5}_{N_2 . C_6H_5}$, entstanden.

I. 0.1499 g gaben 0.3603 g Kohlensäure und 0.0732 g Wasser.
II. 0.074 g gaben 20.3 ccm feuchten Stickstoff bei 21° u. 722.5 mm Druck.
III. 0.1623 g gaben 43.4 ccm feuchten Stickstoff bei 12.5° u. 713 mm Druck.

	Gefunden I.	II.	III.	Ber. für $C_{13}H_{13}N_5$
C	65.55	—	—	65.27 pCt.
H	5.44	—	—	5.40 »
N	—	29.64	29.67	29.29 »

Mit der neuen Verbindung wurden einige Umsetzungen versucht. Zunächst wurde die Spaltung mit verdünnter Schwefelsäure

[1]) Diese Berichte XXI, 1016.
[2]) Diese Berichte VIII, 148.

vorgenommen. In der Kälte tritt keine Reaction ein, beim Kochen hingegen findet Zersetzung statt, es entweicht Stickstoff, ferner wird Methylamin, Anilin, Methylalkohol, Phenol und eine kleine Menge Amidoazobenzol gebildet. Die Spaltung ist demnach, abgesehen von der Entstehung von Amidoazobenzol, ganz analog derjenigen des Dis-*p*-diazototuoläthylamins, die Goldschmidt und Holm untersucht haben, verlaufen. Man muss, wie bei jener Verbindung, so auch hier annehmen, dass zunächst ein Diazorest losgelöst wird unter Bildung eines Monodiazobenzolmethylamins, das dann nach Art der meisten gemischten Diazoamidoverbindungen in doppeltem Sinne zerfällt:

$$1.\quad CH_3 . N<^{N_2 . C_6H_5}_{N_2 . C_6H_5} + H_2O = N_2 + C_6H_5OH + CH_3 . NH . N_2 . C_6H_5;$$

$$2a.\quad CH_3 . NH . N_2 . C_6H_5 + H_2O = N_2 + C_6H_5OH + CH_3 . NH_2;$$

$$2b.\quad CH_3 . NH . N_2 . C_6H_5 + H_2O = N_2 + CH_3 . OH + C_6H_5 . NH_2.$$

Weiter haben wir die Einwirkung von salzsaurem Anilin auf Disdiazobenzolmethylamin untersucht. Die in Alkohol gelöste Mischung der Körper wurde erwärmt, hierbei wurde, wie zu erwarten, die Bildung von Amidoazobenzol beobachtet.

Auch ein Reductionsversuch wurde ausgeführt. Der in Alkohol gelöste Körper wurde mit Zinkstaub und etwas Essigsäure erwärmt. Die gelbe Färbung verschwand rasch. In der Lösung konnte Methylamin nachgewiesen werden, sowie Phenylhydrazin, das durch die Ueberführung in Benzylidenphenylhydrazon nachgewiesen wurde. Demnach scheint die Reduction im Sinne folgender Gleichung verlaufen zu sein:

$$CH_3 . N<^{N_2 . C_6H_5}_{N_2 . C_6H_5} + 8H = CH_3 . NH_2 + 2C_6H_5 . NH . NH_2.$$

Die Reduction der Disdiazoamidokörper soll übrigens noch eingehender untersucht werden, da es nicht ausgeschlossen erscheint, dass hierbei Körper von der allgemeinen Formel: $X . N<^{NH_2}_{NH_2}$ entstehen können.

Methylamin und *p*-Diazotoluolchlorid.

Bei unserem ersten Versuch der Einwirkung von *p*-Diazotoluolchlorid (2 Mol.) auf Methylamin (1 Mol.) erhielten wir folgendes Resultat: Als das Rohproduct, das wiederum dem Reactionsgemisch mit Aether entzogen worden war, aus heissem Ligroïn umkrystallisirt

wurde, zeigte es sich, dass kein einheitlicher Körper vorlag, sondern dass neben einer in Ligroïn schwer löslichen Verbindung auch noch eine sehr leicht lösliche vorhanden war. Erstere erwies sich als

Dis-*p*-diazotoluolmethylamin, $CH_3 . N < \begin{matrix} N_2 . C_6H_4 . CH_3\ p \\ N_2 . C_6H_4 . CH_3\ p' \end{matrix}$

Sie bildete im reinsten Zustand gelbe Prismen vom Schmelzpunkt 147°. In heissem Aether ist sie ziemlich leicht löslich, in heissem Ligroïn und Alkohol schwieriger. Die Analysen gaben folgendes Resultat:

I. 0.1521 g gaben 0.3768 g Kohlensäure und 0.0885 g Wasser.

II. 0.0825 g gaben 19.9 ccm feuchten Stickstoff bei 18° u. 723 mm Druck.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{15}H_{17}N_5$
C	67.56	—	67.40 pCt.
H	6.46	—	6.30 »
N	—	26.46	26.22 »

Die in Ligroïn leicht lösliche Verbindung, die bei 46° schmolz, erwies sich als *p*-Diazotoluoldimethylamin, $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > N . N_2 . C_7H_7$. Sie wird weiter unten beschrieben werden. Ihre Entstehung verdankte sie einer starken Verunreinigung unseres Methylamins mit Dimethylamin. Dass reines Methylamin nur den bei 147° schmelzenden Körper bei der Einwirkung von *p*-Diazotoluolchlorid liefert, wiesen wir so nach, dass wir uns nach den Angaben von A. W. Hofmann reines Methylamin aus Acetamid darstellten und dessen wässerige Lösung mit p-Diazotoluolchlorid versetzten. Hierbei entstand einzig und allein Disdiazotoluolmethylamin, von dem bei 46° schmelzenden Körper war nicht die geringste Menge nachweisbar. Bei späteren Darstellungen des Disdiazotoluolmethylamins wandten wir Methylaminlösung von Kahlbaum an, vermischten die Base und das Diazochlorid im Verhältniss von 3 Molekülen auf 2 Moleküle, filtrirten den Niederschlag ab und krystallisirten nach dem Abpressen aus Aether um, wobei der Körper sofort vom richtigen Schmelzpunkt erhalten wurde.

Es wurde untersucht, wie sich das Dis-*p*-diazotoluolmethylamin beim Kochen mit Wasser verhält. Hierbei erwies sich der Körper als völlig beständig. Auch nach stundenlangem Kochen war keine Veränderung eingetreten, auch war er mit Wasserdämpfen nicht flüchtig.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure löst er sich nach und nach unter Stickstoffentwicklung auf. Die Zersetungsproducte sind Methylamin, Methylalkohol, *p*-Toluidin und *p*-Kresol. Beim Kochen mit Natronlauge wir der gleichfalls gespalten, doch ist sehr langes Kochen hierzu nöthig. Die bei der Spaltung

entstehenden Basen wurden untersucht. Hierbei zeigte es sich, dass hauptsächlich Methylamin und nur in sehr geringer Menge *p*-Toluidin entstanden waren.

Wir liessen weiter Methylamin und *p*-Diazotoluolchlorid in dem Verhältniss auf einander reagiren, dass ein Monodiazotoluolmethylamin, $CH_3 . NH . N_2 . C_7H_7$ als Reactionsproduct zu erwarten gewesen wäre. Entsprechend der Gleichung

$$2CH_3 . NH_2 + C_7H_7 . N_2 . Cl = CH_3 . NH_2, HCl + CH_3 . NH . N_2 . C_7H_7$$

wurde auf 2 Mol. Base 1 Mol. Diazochlorid angewandt. Der entstandene Niederschlag wurde mit Aether extrahirt. Nach dem Verdunsten desselben hinterblieb eine gelbe Krystallmasse, die sich als fast reines Dis-*p*-diazotoluolmethylamin erwies. Um zu untersuchen, ob nicht vielleicht in den geringen Mengen der anhaftenden Schmieren der gesuchte Diazoamidokörper enthalten sei, wurde ein Theil der Masse in Aether gelöst und mit Phenylisocyanat versetzt. Wäre Monodiazoamidokörper vorhanden gewesen, so hätte nach den Versuchen von Goldschmidt, Holm und Molinari[1]) ein Diazoharnstoff der Formel $CH_3 . N<^{N_2 . C_7H_7}_{CO . NH . C_6H_5}$ entstehen müssen. Indessen gab Phenylcyanat nur eine ganz geringfügige Trübung, so dass man auf die Abwesenheit eines Monodiazoamidokörpers schliessen konnte. Ein anderer Theil der Reactionsmasse wurde mit Wasserdampf destillirt. Zurück blieb fast reines Disdiazotoluolmethylamin, im Destillat liessen sich sehr geringe Mengen von *p*-Toluidin, Methylamin sowie eine Spur von *p*-Diazotoluolmethyldiamin nachweisen, letzteres offenbar von einer geringen Verunreinigung des Ausgangskörpers mit Dimethylamin herrührend[2]). Aus diesem Versuch lässt sich schliessen, dass das Haupteinwirkungsproduct von Diazochloriden auf primäre Amine die Disdiazoamidokörper sind, in welchen Verhältnissen auch die Componenten auf einander wirken.

p-Diazotoluoldimethylamin, $^{CH_3}_{CH_3}>N . N_2 . C_6H_4 . CH_3 . p.$

Wie oben erwähnt, erhielten wir beim Arbeiten mit Dimethylaminhaltigem Methylamin neben Disdiazotoluolmethylamin einen bei 46° schmelzenden Körper. Derselbe bildet farblose rhombische Tafeln und ist in Aether und Ligroïn sehr leicht löslich. Durch die Analyse wurde er als Diazotoluoldimethylamin identificirt.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 1019, 2557.

[2]) Die Einwirkung von *p*-Diazotoluolchlorid bietet, wie man aus diesen Versuchen ersieht, ein eben so einfaches, wie genaues Mittel, um Mono- und Dimethylamin neben einander nachzuweisen.

I. 0.2345 g gaben 0.5704 g Kohlensäure und 0.1654 g Wasser.

II. 0.0977 g gaben 23.1 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 725 mm Barometerstand.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_9H_{13}N_3$
C	66.34	—	66.24 pCt.
H	7.83	—	8.04 »
N	—	26.01	25.77 »

Zur völligen Sicherstellung der Formel bereiteten wir uns reines Dimethylamin aus Nitrosodimethylanilin und liessen darauf *p*-Diazotoluolchlorid einwirken. Das Reactionsproduct erwies sich mit dem zuerst erhaltenen völlig identisch. Zum Ueberfluss wurde noch eine Stickstoffbestimmung gemacht.

0.117 g gaben 27.9 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und 721.5 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
N	25.73	25.77 pCt.

Das *p*-Diazotoluoldimethylamin ist ebenso, wie das von Baeyer und Jaeger[1]) beschriebene Diazobenzolmethylamin, mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig. In verdünnten Säuren löst es sich in der Kälte ohne Zersetzung auf, beim Erwärmen der Lösung entweicht Stickstoff, und Dimethylamin und *p*-Kresol entstehen:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>N.N_2.C_7H_7 + H_2O = N_2 + C_7H_7OH + \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>NH.$$

Methylamin und *o*-Diazoanisolchlorid.

Aus Methylamin und *o*-Diazoanisolchlorid, $C_6H_4<\begin{matrix}OCH_3\,(1)\\N=NCl\,(2)\end{matrix}$, wurde im Körper erhalten, der nach dem Umkrystallisiren aus Aether büschelförmig angeordnete, gelbe, durchsichtige, spitze Nadeln bildete. Er schmolz bei 140—141°. Der Analyse zufolge lag Dis-*o*-diazoanisolmethylamin, $CH_3.N<\begin{matrix}N_2.C_6H_4.O.CH_3\,o\\N_2.C_6H_4.O.CH_3\,o\end{matrix}$ vor.

I. 0.1518 g gaben 0.3345 g Kohlensäure und 0.085 g Wasser.

II. 0.0838 g gaben 18 ccm feuchten Stickstoff bei 15.5° und 710 mm Druck.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{15}H_{17}N_5O_2$
C	60.09	—	60.20 pCt.
H	6.22	—	5.86 »
N	—	23.41	23.41 »

[1]) Diese Berichte XIII, 148.

Methylamin und *p*-Diazoanisolchlorid.

Das Reactionsproduct, Dis-*p*-diazoanisolmethylamin $CH_3 . N < {N_2 . C_6H_4 . OCH_3 p \atop N_2 . C_6H_4 . OCH_3 p}$, krystallisirt aus Aether in verfilzten, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 111—112°.

0.0888 g 19.1 ccm feuchten Stickstoff bei 15° und 721 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{17}N_5O_2$
N	23.85	23.41 pCt.

Aethylamin und Diazobenzolchlorid.

Wie schon oben erwähnt, erhielten Baeyer und Jaeger durch Einwirkung von 1 Mol. Diazobenzolnitrat auf 2 Mol. Aethylamin ein Oel, das sie auf die Analyse des Pikrats hin als Diazobenzoläthylamin ansprachen. Wir liessen 2 Mol. Diazobenzolchlorid auf 3 Mol. Aethylamin einwirken. Das Reactionsproduct war ölig. Als wir aber dieses Oel einige Tage bei Winterkälte stehen liessen, erstarrte es fast vollständig zu einem Haufwerk von gelben Prismen. Diese wurden aus Aether mehrmals umkrystallisirt, bis sich der Schmelzpunkt (70—71°) nicht mehr änderte. Bei der Analyse stellte es sich heraus, dass auch in diesem Falle ein Disdiazoamidokörper, das Disdiazobenzoläthylamin $C_2H_5 . N < {N_2 . C_6H_5 \atop N_2 . C_6H_5}$, entstanden war.

I. 0.1436 g gaben 0.3512 g Kohlensäure und 0.0798 g Wasser.
II. 0.1199 g gaben 30.3 ccm feuchten Stickstoff bei 14° und 713 mm Druck.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{14}H_{15}N_5$
C	66.70	—	66.40 pCt.
H	6.17	—	5.93 »
N	—	27.77	27.67 »

Zu einem zweiten Versuch liessen wir auf zwei Moleküle Aethylamin ein Molekül Diazochlorid einwirken, hier herrschte also dasselbe Verhältniss vor, das Baeyer und Jaeger bei der Einwirkung von Diazobenzolnitrat auf Aethylamin gewählt hatten. Indessen verlief die Reaction genau so, wie bei dem ersten Versuch. Das zuerst entstandene Oel erstarrte in der Kälte zu einer Krystallmasse, die nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 70—71° zeigte und sich auch im Aussehen von dem Disdiazobenzoläthylamin nicht unterschied. Da möglicherweise doch vielleicht kleine Mengen von Monodiazobenzoläthylamin hierbei entstanden sein konnten, wurde ein Theil des noch nicht erstarrten Oels der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Es scheint nämlich aus der Arbeit von Baeyer und Jaeger hervorzugehen, dass sie das von ihnen erhaltene Oel auf diese Weise gereinigt haben. Es zeigte sich nun, dass hierbei kleine Mengen eines gelb gefärbten Oels übergingen, das aber zum grössten Theil

aus Anilin bestand. Namentlich folgender Versuch war entscheidend dafür, dass dieser Körper und nicht Monodiazobenzoläthylamin vorlag: Beim Versetzen der concentrirten ätherischen Lösung des Oels mit Phenylisocyanat schied sich nämlich ein krystallinischer Niederschlag aus, der nach Schmelzpunkt und Aussehen nichts anderes als Diphenylharnstoff, der ja aus Anilin und Phenylcyanat entsteht, war. Ein Diazobenzoläthylphenylharnstoff, $C_2H_5 . N < \begin{matrix} N_2 . C_6H_5 \\ CO . NH . C_6H_5 \end{matrix}$, der bei Anwesenheit von Monodiazobenzoläthylamin hätte entstehen müssen, liess sich im Reactionsproduct nicht nachweisen. Damit ist an einem zweiten Beispiel bewiesen, dass sich primäre Amine der Fettreihe mit Diazochloriden ohne Rücksicht auf die angewandten Mengenverhältnisse stets zu Disdiazoamidokörpern vereinigen.

Wir prüften auch das Verhalten des reinen Disdiazobenzoläthylamins bei der Wasserdampfdestillation. Hierbei zeigte es sich, dass ein sehr geringer Theil desselben überging, ferner war eine kleine Partie bei längerem Kochen zersetzt worden, die Zersetzungsproducte, von denen etwas Phenol und Anilin nachgewiesen werden konnten, waren natürlich ebenfalls ins Destillat übergegangen, der grösste Theil der Substanz war aber unverändert im Kolben zurückgeblieben [1]).

Aethylamin und *o*-Diazoanisolchlorid.

Bei Zusammenwirken dieser beiden Körper entstand das Dis-*o*-diazoanisoläthylamin, $C_2H_5 . N < \begin{matrix} N_2 . C_6H_4 . O . CH_3O \\ N_2 . C_6H_4 . O . CH_3O \end{matrix}$, das aus

---

[1]) Die von Baeyer und Jaeger veröffentlichte Analyse des Pikrats lässt die Deutung zu, dass sie in eine Verbindung von 1 Mol. Disdiazobenzoläthylamin mit 2 Mol. Pikrinsäure, $C_{14}H_{15}N_5, 2 C_6H_3N_3O_7$ in Händen hatten. Wir haben, um zu prüfen, als Disdiazoamidokörper sich mit 2 Mol. Pikrinsäure verbinden, auf Dis-*p*-diazotoluoläthylamin Pikrinsäure einwirken lassen. Zur ätherischen Lösung des Disdiazoamidokörpers wurde eine Lösung von Pikrinsäure in Alkohol gegeben. Der zuerst ausfallende Niederschlag erwies sich als reine Pikrinsäure. Das Filtrat davon färbte sich bald dunkel, eine schwache, aber continuirliche Gasentwickelung war zu beobachten, und nach und nach schieden sich gelbe Nadeln aus, die bei 113° explodirten. Die Analysen, die mit Präparaten zweier Darstellungen unternommen wurden, stimmten nicht auf die Formel $C_{16}H_{19}N_5, 2 C_6H_3N_3O_7$, sondern angenähert auf das Pikrat des *p*-Diazoamidotoluols, $C_7H_7 . NH . N_2 . C_7H_7, C_6H_3N_3O_7$. Wir stellten uns diese Verbindung direct aus *p*-Diazoamidotoluol dar und beobachteten an derselben die gleichen Eigenschaften. Daher ist anzunehmen, dass die Pikrinsäure langsam zersetzend auf den Disdiazoamidokörper wirkte. Es ist aber wohl möglich, dass sich unter anderen Versuchsbedingungen Pikrate von Disdiazoamidokörper gewinnen lassen. Die Versuche hierüber sind noch nicht abgeschlossen.

Aether umkrystallisirt goldgelbe, kleine, dicke Prismen ergab. Der Schmelzpunkt liegt bei 130°.

0.0757 g gaben 15.4 ccm feuchten Stickstoff bei 14.5° und 720 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{19}N_5O_2$
N	22.59	22.37 pCt.

Aethylamin und *p*-Diazoanisolchlorid.

Das Einwirkungsproduct bildete, aus Aether umkrystallisirt, lange, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 114—115°. Es war Dis-*p*-diazoanisoläthylamin, $C_2H_5 . N < \begin{matrix} N_2 . C_6H_4 . O . CH_3p \\ N_2 . C_6H_4 . C . CH_3p \end{matrix}$.

0.0937 g gaben 19.1 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 721 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{19}N_5O_2$
N	22.52	22.37 pCt.

Allylamin und Diazobenzolchlorid.

Bei der Reaction von Allylamin (3 Mol.) auf Diazobenzolchlorid (2 Mol.) entstand ein Oel, das bei längerem Stehen in der Kälte zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Dieselbe wurde aus Aether umkrystallisirt. So wurden gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 74° erhalten. Der Analyse zufolge war Disdiazobenzolallylamin, $C_3H_5 . N < \begin{matrix} N_2 . C_6H_5 \\ N_2 . C_6H_5 \end{matrix}$, entstanden.

I. 0.1438 g gaben 0.3549 g Kohlensäure. Die Wasserbestimmung ging verloren.

II. 0.0793 g gaben 18.3 ccm feuchten Stickstoff bei 12° und 729 mm Druck.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{15}H_{15}N_5$
C	67.31	—	67.92 pCt.
N	—	26.25	26.42 »

Allylamin und *p*-Diazotoluolchlorid.

Das aus Aether umkrystallisirte Reactionsproduct bildet lange, gelbe, verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 85—87. Es ist, wie zu erwarten war, Dis-*p*-diazotoluolallylamin, $C_3H_5 . N < \begin{matrix} N_2 . C_6H_4 . CH_3p \\ N_2 . C_6H_4 . CH_3p \end{matrix}$.

I. 0.1362 g gaben 0.3471 g Kohlensäure und 0.0777 g Wasser.

II. 0.0788 g gaben 16.7 ccm feuchten Stickstoff bei 13° und 725.5 mm Druck.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{17}H_{19}N_5$
C	69.62	—	69.62 pCt.
H	6.34	—	6.48 »
N	—	23.79	23.89 »

Beim Kochen des Dis-*p*-diazotuolallylamins mit verdünnter Schwefelsäure wurden, wie bei der Spaltung anderer Glieder dieser Körperklasse, 4 Spaltungsproducte nachgewiesen: Allylalkohol, Allylamin, *p*-Kresol und *p*-Toluidin.

Von weiteren Versuchen zur Gewinnung von Disdiazoamidokörpern seien noch folgende erwähnt: Allylamin und *p*-Diazoanisolchlorid geben ein in gelben Nädelchen vom Schmelzpunkt 98—100° krystallisirendes Product, Allylamin und *o*-Diazoanisolchlorid ein Oel, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Auch aus Methylamin und *a*-*m*-Diazoxylolchlorid liess sich nur ein öliges Einwirkungsproduct gewinnen.

Durch unsere Untersuchung ist die Existenz der Disdiazoamidokörper festgestellt. Sie sind als die Hauptproducte der Einwirkung von Diazochloriden auf primäre Amine der Fettreihe erkannt. Einschliesslich des von Goldschmidt und Holm bereiteten Dis-*p*-diazotoluolaethylamins sind bis jetzt 10 Glieder dieser neuen Körperklasse genauer untersucht.

1. Disdiazobenzolmethylamin, $CH_3.N<^{N_2.C_6H_5}_{N_2.C_6H_5}$, F.-P. 112—113°,
2. Disdiazobenzoläthylamin, $C_2H_5.N<^{N_2.C_6H_5}_{N_2.C_6H_5}$, F.-P. 70—71°,
3. Disdiazobenzolallylamin, $C_3H_5.N<^{N_2.C_6H_5}_{N_2.C_6H_5}$, F.-P. 74°,
4. Dis-*p*-diazotoluolmethylamin, $CH_3.N<^{N_2.C_7H_7p}_{N_2.C_7H_7p}$, F.-P. 147°,
5. Dis-*p*-diazotoluoläthylamin, $C_2H_5.N<^{N_2.C_7H_7p}_{N_2.C_7H_7p}$, F.-P. 121°,
6. Dis-*p*-diazotoluolallylamin, $C_3H_5.N<^{N_2.C_7H_7p}_{N_2.C_7H_7p}$, F.-P. 85—87°,
7. Dis-*o*-diazoanisolmethylamin, $CH_3.N<^{N_2.C_7H_7Oo}_{N_2.C_7H_7Oo}$, F.-P. 140°,
8. Dis-*o*-diazoanisoläthylamin, $C_2H_5.N<^{N_2.C_7H_7Oo}_{N_2.C_7H_7Oo}$, F.-P. 130°,
9. Dis-*p*-diazoanisolmethylamin, $CH_3.N<^{N_2.C_7H_7Op}_{N_2.C_7H_7Op}$, F.-P. 111-112°,
10. Dis-*p*-diazoanisoläthylamin, $C_2H_5.N<^{N_2.C_7H_7Op}_{N_2.C_7H_7Op}$, F.-P. 114-115°.

Zürich, Chem. analyt. Laboratorium des Polytechnikums.

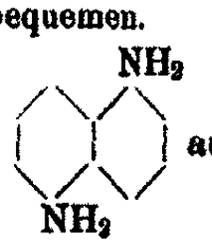
190. Eug. Bamberger und John Hoskyns-Abrahall: Ueber 1, 5-ac. Tetrahydronaphtylendiamin.

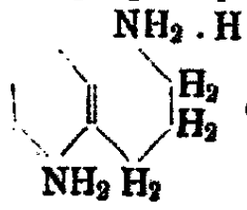
[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

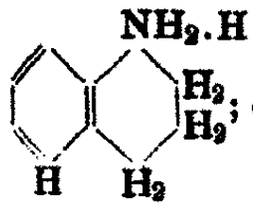
(Eingegangen am 30. März.)

(IX. Mittheilung über Hydronaphtylamine.)

Die specielle Veranlassung zur nachfolgenden Untersuchung ist in der VII. Mittheilung[1]) über Hydronaphtylamine entwickelt worden. Zur Befestigung der dort niedergelegten Theorie war es nothwendig, ein ac. Tetrahydro-α-naphtylamin darzustellen. Die directe und einfachste Lösung dieses Problems — Hydrirung des α-Naphtylamins im substituirten Benzolkern — war nicht ausführbar, denn der Wasserstoff tritt ausschliesslich in die stickstofffreie Hälfte des Moleküls ein[2]). Deshalb mussten wir uns zu einem Umweg bequemen.

Wir gingen vom 1, 5-Naphtylendiamin  aus, welches durch Reduction des Dinitronaphtalins vom Schmelzpunkt 212° erhalten werden kann. Durch Vermittlung des Natriums haben wir demselben vier Atome Wasserstoff incorporirt, und zwar — wie das Verhalten der Acetverbindung gegen Brom ergeben hat — alle vier in ein und demselben Benzolkern. Bei dem symmetrischen Bau des Ausgangskörpers ist damit die Constitution des Hydroproductes



eindeutig bestimmt; eine Bestätigung dieses Structurbeweises ist überdies in dem Verhalten des aus Tetrahydro-1, 5-naphtylendiamin darstellbaren ac. Tetrahydro-α-naphtylamins[3]) enthalten; denn, da dasselbe bei der Oxydation Orthocarbonhydrozimmtsäure liefert, so vereinigt es seine vier additionellen Wasserstoffatome im substituirten Benzolkern, entspricht also dem Schema  ; er-

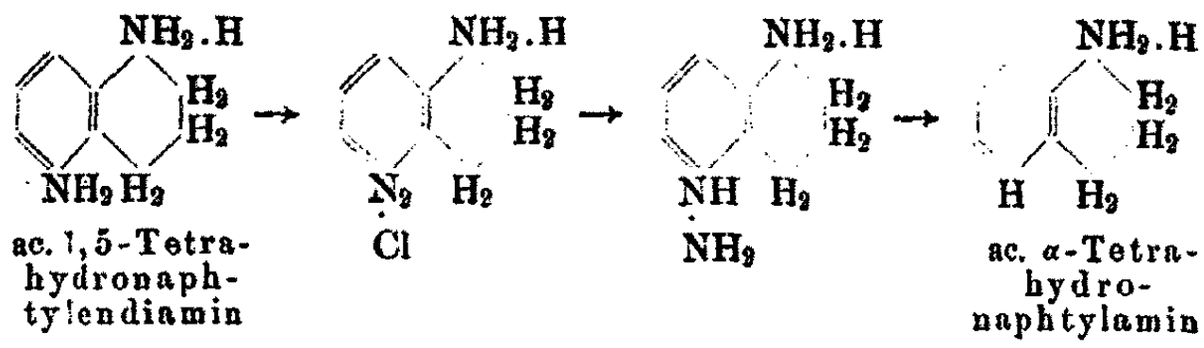
[1]) Bamberger, diese Berichte XXII, 768, 773.

[2]) Bamberger und Althausse, diese Berichte XXI, 1899.

[3]) Siehe die nächstfolgende (X.) Abhandlung.

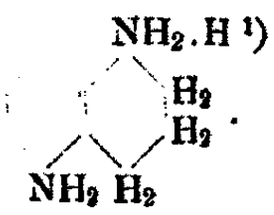
setzt man das links geschriebene Wasserstoffatom durch den Amidrest, so resultirt die gleiche Formel des Diamins wie oben.

Der Weg vom ac. 1, 5-Tetrahydronaphtylendiamin zum alicyclischen α-Tetrahydronaphtylamin führte über das Diazoproduct und das Hydrazin:



In dieser Abhandlung ist das erste, in der darauf folgenden die drei übrigen Glieder dieser Reihe nebst einigen Derivaten beschrieben, welche, obwohl nicht auf unserem eigentlichen Wege liegend, dennoch untersucht wurden, da ihre originellen Eigenschaften einen kleinen Abstecher gerechtfertigt erscheinen liessen.

ac. 1, 5-Tetrahydronaphtylendiamin,



Die Hydrirung des 1, 5-Naphtylendiamins vom Schmelzpunkt 189°, welches eine Zeit lang von der Badischen Anilin- und Sodafabrik käuflich zu beziehen war, geschah nach bekannter Methode; 14 g technische (graugrün gefärbte) Base wurden in 200 g kochendem Amylalkohol gelöst und mit 18—20 g in Scheiben geschnittenen Natriums in Portionen von je 4—5 g versetzt[2]); die anfangs dunkelblutrothe Farbe schlug während der Reduction in ein helleres Braun um. Die weitere Verarbeitung[3]) vereinfacht sich im vorliegenden Falle durch

---

[1]) Ausführlicheres über diesen Körper findet man in der Inauguraldissertation von Johannes Bammann, München 1889.

[2]) Diese Methode, portionenweises Eintragen des Natriums, (zu je 4—5 g) ist unstreitig zweckmässiger als das Einfliessenlassen der amylalkoholischen Schicht zur Gesammtmenge des Natriums, weil letzteres dabei langsamer und daher ergiebiger zur Wirkung gelangt; ich wende sie daher jetzt meistentheils an. Nur in denjenigen Fällen, in welchen die entstehende Hydrobase zu unbeständig ist, um längeres Erhitzen auf 130° ohne Gefahr zu ertragen, dürfte es rathsamer sein, das gesammte Natrium auf einmal in Reaction zu bringen. In allen Fällen muss man gegen das Ende der Operation — sobald die Auflösung des Metalls anfängt träge zu werden, — durch nachträglichen Zusatz kochenden Amylalkohols der Reaction zu Hülfe kommen.

[3]) Ein Theil des Naphtylendiamins entzieht sich immer der Hydrirung — namentlich wenn man unzureichende Mengen Natrium anwendet; derselbe

den Umstand, dass das Chlorhydrat der hydrirten Base in Wasser sehr leicht, in Amylalkohol dagegen äusserst schwer löslich ist. Man kann dieselbe daher der amylalkoholischen Schicht durch mehrfach wiederholtes Ausschütteln[1]) mit verdünnter Salzsäure quantitativ entziehen; nachdem man sich durch Verdampfen einer Probe auf dem Uhrglas überzeugt hat, dass die Extraction fast vollständig ist, concentrirt man die salzsaure Flüssigkeit bis zur Abscheidung der grössten Menge des Chlornatriums, filtrirt heiss von letzerem ab und fällt die Hydrobase durch Zusatz von Natronlauge in schwach gelblichen, öligen Flocken aus[2]). Man extrahirt erschöpfend mit Aether und sendet einen mit Wasserdampf beladenen Kohlensäurestrom so lange durch die ätherische Lösung, bis nichts mehr ausfällt: das Carbonat der hydrirten Base scheidet sich dann in weissen, krystallinischen Flocken ab. Die Ausbeute beträgt etwa 60 pCt., bezogen auf das Gewicht der angewendeten Rohbase.

Um das hieraus regenerirte Hydrodiamin, welches noch sehr geringe Mengen unhydrirter Substanz enthält, im Zustande absoluter Reinheit zu gewinnen, kann man zwei Wege einschlagen:

Entweder — man löst die Base in heisser, verdünnter Schwefelsäure und fügt viel Alkohol hinzu; beim Erkalten scheidet sich dann das Sulfat nahezu vollständig in schön ausgebildeten, wasserhellen farblosen Prismen ab, welche mit Alkohol, worin sie sehr schwer löslich sind, gewaschen werden können.

Oder — man reinigt die Tetrahydrobase durch Destillation im Vacuum. Zu diesem Zweck trocknet man ihre Lösung in Benzol oder Aether erst mit Kaliumhydroxyd, dann mit Baryumoxyd, entfernt das Lösungsmittel und fractionirt; unter einem Druck von 60 mm geht sie bei 264° als wasserhelle, viscose, fluorescenzfreie Flüssigkeit über, welche in der Vorlage zu einer prachtvollen, strahligen Krystallmasse erstarrt. Während der Destillation hat man für sorgfältige Kühlung der Vorlage zu sorgen, da sonst die Gefahr plötzlicher Ammoniakentwicklung — ein Symptom partieller Zersetzung — nicht ausgeschlossen ist.

---

scheidet sich als Chlorhydrat beim Eingiessen der amylalkoholischen Lösung in die verdünnte Salzsäure zwischen beiden Schichten ab und findet bei folgenden Operationen Verwendung.

[1]) Die amylalkoholische Schicht enthält — nachdem ihr durch verdünnte Salzsäure die Hydrobase entzogen ist — noch etwas unhydrirter Substanz, deren Chlorhydrat beim Abdestilliren des Fuselöls zurückbleibt.

[2]) Zweckmässig ist es, partiell mit Natronlauge zu fällen; die ersten Tropfen schlagen die färbenden Verunreinigungen mit nieder und man benutzt erst die folgenden Fällungen.

Welcher Reinigungsmethode man sich auch bedient — in der Reaction gegen Eisenchlorid (s. u.) steht stets ein untrügliches Erkennungsmittel auch für sehr geringe Beimengungen unhydrirter Base zur Verfügung.

Die Analyse der durch Destillation im Vacuum gewonnenen Substanz ergab das folgende Resultat:

I. 0.2878 g Substanz gaben 0.7765 g Kohlensäure und 0.2231 g Wasser.

II. 0.2889 g Substanz gaben 0.7812 g Kohlensäure und 0.2225 g Wasser.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}(NH_2)_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	74.07	73.58	73.75 pCt.
H	8.64	8.61	8.56 »

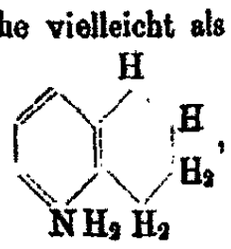
Dass das Naphtylendiamin auch bei Einwirkung eines sehr grossen Ueberschusses von Natrium nicht mehr als vier Atome Wasserstoff aufnimmt, bewies man durch Verwendung der doppelten Menge Metall. Auch die so erhaltene Hydrobase zeigte die unten beschriebenen Eigenschaften und ergab bei der Analyse die Procentzahlen des Tetraderivats:

0.2281 g gaben 0.6208 g Kohlensäure und 0.1796 Wasser.

	Ber. für $C_{10}H_{10}(NH_2)_2$	Gefunden
C	74.07	74.23 pCt.
H	8.64	8.75 »

Das alicyclische 1, 5-Tetrahydronaphtylendiamin ist ein weisser, prächtig krystallisirender, sich an der Luft allmählich gelb und schliesslich braun färbender Körper, welcher bei 77° schmilzt und bei 264° unter einem Druck von 60 mm unter kaum nennenswerther Zersetzung siedet; bei gewöhnlichem Barometerstand destillirt er oberhalb der Thermometergrenze unter stürmischer Ammoniakentwicklung [1]). Mit Wasserdämpfen verflüchtigt er sich — aber nur langsam.

Aus Aether krystallisirt er in zu Büscheln gestellten, glasglänzenden, wasserhellen Prismen, aus Ligroïn in kleineren, dendritisch gruppirten Nadeln, besonders schön aber aus dem Schmelzfluss, welcher die

[1]) In diesem Fall ist das Destillat stark gelb gefärbt, im Kolben hinterbleibt ein beträchtlicher Rückstand verkohlter Substanz. Wenn man dieses Destillat in ätherischer Lösung mit feuchter Kohlensäure behandelt, um ihm alles Tetrahydronaphtylendiamin zu entziehen, so hinterbleibt noch im Aether eine zweite, durch Salzsäuregas fällbare Base, welche vielleicht als ein durch Ammoniakverlust entstandenes Dihydromonoamin, 

, anzusprechen ist. Es wurde nicht eingehender untersucht.

erstarrende Substanz in langen eisblumenartigen Figuren absetzt, die sich als glänzender Ueberzug über die ganze Kolbenwandung ausbreiten.

Organische Solventien lösen die Base schon in der Kälte sehr leicht auf — mit Ausnahme von Ligroïn, welches nur in der Hitze reichlich davon aufnimmt und sich daher gut zum Umkrystallisiren eignet. Ziemlich leicht wird sie auch von heissem Wasser, erheblich schwieriger von kaltem gelöst; concentrirte Kali- oder Natronlauge scheiden sie aus wässeriger Lösung in krystallinischen Flocken ab.

Der ammoniakalisch piperidinähnliche, scharfe Geruch der Krystalle, ihre Kratzen im Schlund erregenden Dämpfe erinnern sehr an das alicyclische β-Tetrahydronaphtylamin.[1]) Mit diesem theilt die Diaminbase auch die Reaction auf Pflanzenfarbstoffe, die Fähigkeit, Ammoniak zu deplaciren und die energische Verwandtschaft zu Kohlensäure und Schwefelkohlenstoff.

Die kräftige Basicität verhindert aber nicht, dass sie — im Gegensatz zum alicyclisch hydrirten β-Naphtylamin — noch diazotirbar und ebenso noch mit Diazokörpern combinirbar ist[2]).

Charakteristisch sind die Farbreactionen der hydrirten, freien Diaminbase. Während die unhydrirte mit Eisenchlorid momentan eine tief blaue Färbung giebt, wird die hydrirte dadurch in der Kälte garnicht verändert; in der Hitze dagegen tritt — wie bei rein alicyclischen Basen, wenndieselben als Chlorhydrate angewendet werden[3]) — eine tiefrothbraune Färbung auf. Diese Reaction gestattet es, die Anwesenheit der kleinsten Mengen unveränderten Ausgangsmaterials zu erkennen.

Mit Kaliumbichromat in schwefelsaurer Lösung versetzt, giebt das Hydrodiamin bei gewöhnlicher Temperatur keine, bei längerem Kochen eine tief bordeauxrothe Farbe — eine Reaction, welche andeutet, dass in der Base kein rein alicyclischer[3]) Körper vorliegt.

Die

Salze des ac. 1, 5-Tetrahydronaphtylendiamins

unterscheiden sich von denjenigen der correspondirenden nichthydrirten Base durch ihre erheblich grössere Löslichkeit und durch überlegenes Krystallisationsvermögen. In Wasser unlösliche haben wir — abgesehen von dem basischen Platinat — überhaupt nicht kennen gelernt; wohl aber mehrere, welche von Aethyl- und Amylalkohol in nur geringem Maasse aufgenommen werden.

Das Carbonat fällt — wie bereits erwähnt — beim Einleiten feuchter Kohlensäure in die Lösung der Base in Aether, Benzol oder

---

[1]) Bamberger-Müller, diese Berichte XXI, 852.

[2]) s. die nächstfolgende zehnte Abhandlung.

[3]) s. Bamberger, diese Berichte XXII, 776.

Chloroform aus — meist in fester Form, zuweilen aber als dickflüssiges, später erstarrendes Oel. Es bildet ein weisses, glänzendes, in Wasser erheblich lösliches Krystallpulver vom Geruch der freien Base. Zahlreiche, von Hrn. Abrahall ausgeführte Analysen zeigen, dass dasselbe — auf die angegebene Weise bereitet — nicht von constanter Zusammensetzung erhalten wird. Denn es lieferten z. B.:[1])

I. 0.0420 g frisch hereiteter, zwischen Fliesspapier gepresster Substanz nach der Bunsen'schen Differenzmethode: 0.1768 g Kohlensäure.

II. 0.9724 g: 0.1635 g Kohlensäure.

III. 0.9050 g desselben aber nach mehrstündigem Stehen analysirten Präparats: 0.1425 g Kohlensäure.

IV. 0.9651 g eines andern, frisch bereiteten, lufttrocken gepressten Präparats: 0.1731 g Kohlensäure.

V. 0.9412 g desselben Präparats: 0.1674 g Kohlensäure.

Daraus berechnen sich folgende Procentzahlen:

	Gefunden				
	I.	II.	III	IV.	V.
CO_2	16.97	16.81	15.75	17.93	17.79

Es scheint demnach, dass sich Gemenge eines primären und secundären Carbonats bilden; für das erstere berechnen sich 19.63, für das zweite 11.4 pCt. Kohlensäure. Damit stimmt auch das Verhalten des Chlorhydrats zu kohlensaurem Natrium; secundäres Natriumcarbonat giebt in concentrirter Lösung eine Fällung, primäres nicht.

Das Sulfat $C_{10}H_{14}N_2,H_2SO_4+2H_2O$ wurde nach der oben (bei der Reinigung der Base) beschriebenen Methode dargestellt. Es ist in Wasser leicht, in Aethyl- und Amylalkohol sehr wenig löslich. Analyse:

0.4274 g lufttrockne Substanz verloren bei 120°, bis zur Gewichtsconstanz erhitzt, 0.0516 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_{14}N_2,H_2SO_4+2H_2O$		Gefunden
H_2O	12.16	12.07 pCt.

0.3758 g wasserfreies Salz lieferten 0.3342 g Baryumsulfat, entsprechend 0.4589 g Schwefel.

Ber. für $C_{10}H_{14}N_2,H_2SO_4$		Gefunden
S	12.31	12.21 pCt.

Aus Wasser scheidet sich das Sulfat in dicken, wasserhellen, glasglänzenden Prismen aus, deren krystallographische, von dem Einen von uns (A) im hiesigen mineralogischen Institut der Universität ausgeführte Untersuchung Folgendes ergab:

---

[1]) Herr Abrahall hat im Ganzen 16 Kohlensäurebestimmungen ausgeführt, deren extreme Werthe 20.46 und 15.49 sind und welche sich grösstentheils sehr nahe um den Mittelwerth 17.58 bewegen.

Krystallsystem: asymmetrisch

$a:b:c = 0.8239:1:0.8285$

$\alpha = 66^0\ 35'\quad \beta = 95^0\ 39'\quad \gamma = 97^0\ 50'$

Beobachtete Formen:

$(100)\infty\breve{P}\infty$; $(010)\infty\breve{P}\infty$; $(001)\,0P$; $(110)\infty P_{,}'$; $(101)\,'P'\infty$;

$(405)\frac{4}{5}\,'\breve{P}'\infty$; $(011)\,_{,}\breve{P}'\infty$.

Prismatisch nach der Verticalaxe, das Brachypinakoïd herrscht vor; die Krystalle sind ausnahmlos Zwillinge nach dieser Fläche. Fast sämmtliche Flächen sind gekrümmt, weshalb die Resultate nicht besonders genau sind; auch wurden häufig Vicinalflächen beobachtet und liegen die zu einander gehörigen Flächen nie genau in einer Zone. (101) ist immer stark gestreift. Spaltbarkeit: nach (100) und (010) vollkommen, nach (011) unvollkommen.

	Gemessen	Berechnet
(100):(010)	*101° 5′	—
(100):(001)	* 80° 20′	—
(010):(001)	*114° 38′	—
(100):(110)	* 46° 38′	—
(100):(101)	* 41° 53′	—
(100):(405)	47° 6′	47° 12′
(010):(101)	114° 50′	112° 46′
(110):(101)	71° 45′	71° 26′
(100):(011)	87° 10′	87° 0′
(011):(101)	70° 33′	74° 37′ (?)

In Folge innerer Spannungen war die Auslöschung an den Krystallen unregelmässig; auch sind sie meistens trübe und eignen sich nicht zu einer optischen Untersuchung.

Das Chlorhydrat, $C_{10}H_{14}N_2, 2HCl$, krystallisirt aus Wasser, worin es leicht löslich ist, in prächtig ausgebildeten Formen des rhombischen Systems; aus mässig verdünnter wässriger Lösung wird es durch concentrirte Salzsäure in wenig Augenblicken in glasglänzenden, wasserhellen, stark lichtbrechenden Prismen ausgeschieden.

Trockenes Salzsäuregas schlägt es aus der ätherischen Lösung der Base als glänzendes Krystallpulver nieder. Von Aethyl- und Amylalkohol wird es nur spärlich aufgenommen. Das durch Ausfällen gewonnene Präparat lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

0.3307 g gaben 0.4029 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{10}H_{14}N_2,2HCl$		Gefunden
Cl	30.21	30.14 pCt.

Die goniometrische Untersuchung ergab:

Krystallsystem: rhombisch

$a : b : c = 0.574 : 1 : 0.906.$

Beobachtete Formen:

$(010)\,\infty\breve{P}\infty$; $(110)\,\infty P$; $(101)\,\bar{P}\infty$; $(011)\,\breve{P}\infty$.

Vorherrschend sind namentlich Prisma und Macrodoma; zuweilen sind diese beiden Flächen gleich stark ausgebildet und sehen dann die Krystalle wie tetragonale Pyramiden aus. Die Flächen sind meist gekrümmt, (101) fast immer matt.

	Gemessen	Berechnet
$(101):(10\bar{1})$	*64° 46′	—
$(010):(110)$	*60° 7½′	—
$(110):(101)$	43° 0′	43° 15′
$(010):(011)$	47° 26′	47° 49′

Farblos, zuweilen jedoch roth gefärbt. Die optische Axenebene ist die Basis (001); die erste Mittellinie tritt durch das Brachypinakoïd aus und sieht man im Polarisationsinstrument durch diese Fläche beide optischen Axen. Der Winkel derselben wurde in Glas für Natriumlicht bestimmt und = 56° 23′ (+ 0° 7′) gefunden.

Doppelbrechung ziemlich stark.

Vollkommene Spaltbarkeit nach dem Brachypinakoïd, unvollkommen nach den beiden andern Pinakoïden.

Das Chloroplatinat $(C_{10}H_{14}N_2, 2HCl)PtCl_4$ scheidet sich beim Verdunsten einer mit Platinchlorid versetzten, stark salzsauren Lösung der Base in herrlichen, orangefarbigen, dicken, glasglänzenden Prismen aus, welche — in Folge von Krystallwasserverlust — über Schwefelsäure von selbst in ein hellgelbes, lockeres Pulver zerfallen.

0.1383 g entwässerte Substanz gaben 0.0472 g Platin.

Ber. für $(C_{10}H_{14}N_2, 2HCl)PtCl_4$		Gefunden
Pt	34.01	34.13 pCt.

Das basische Platinat $(C_{10}H_{14}N_2, 2HCl)PtCl_4 + C_{10}H_{14}N_2$ fällt als ockergelber, krystallinischer Niederschlag aus, wenn man die wässrige oder wässrig-alkoholische Lösung der freien Hydrobase mit Platinchlorid versetzt. Es ist in Wasser kaum, leicht in Mineralsäuren löslich; von kochendem Wasser wird es zwar unschwer mit tiefrothbrauner Farbe aufgenommen, beim Erkalten aber nicht wieder abgeschieden — offenbar in Folge eingetretener Zersetzung. Auch durch Erhitzen auf 100° wird es verändert, wenigstens konnte kein bei dieser Temperatur constant werdendes Gewicht der Analysen-Substanz erzielt werden. Das Salz wurde daher in exsiccatortrockenem Zustand zur

Analyse verwendet, deren Ergebnisse auf obige Formel hinzudeuten scheinen:

I. 0.5869 g gaben 0.1530 g Platin.

II. 0.3913 g gaben 0.1011 g Platin.

III. 0.1906 g gaben 12.7 ccm Stickstoff bei $t = 5^0$ und $t = 717$ mm.

IV. 0.1953 g gaben 0.2191 g Kohlensäure und 0.0826 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden				
für $2(C_{10}H_{14}N_2 . HCl)PtCl_4$		I.	II.	III.	IV.	
Pt	26.49	26.06	25.84	—	—	pCt.
N	7.64	—	—	7.68	—	»
C	32.72	—	—	—	30.69	»
H	4.09	—	—	—	4.7	»

Dieses basische Salz beobachtet man auch zuweilen bei der Darstellung des normalen Chloroplatinats, wenn nämlich die Flüssigkeit nicht hinreichende Mengen freier Salzsäure enthält; es scheidet sich dann vor jenem aus und muss durch Filtration entfernt werden.

Das oxalsaure und pikrinsaure Salz sind in Wasser leicht löslich.

---

191. Eug. Bamberger und Joh. Bammann: Weiteres über ac. 1, 5-Tetrahydronaphtylendiamin und über ac. Tetrahydro-α-naphtylamin [1]).

[Mittheilung aus dem chem. Labor. d. K. Akadem. der Wissensch. in München.]

(X. Mittheilung über Hydronaphtylamine.)

(Eingegangen am 30. März.)

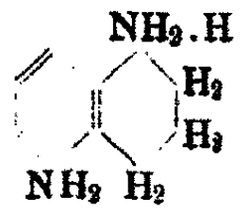
Zur Feststellung der Constitution des in der vorhergehenden Mittheilung beschriebenen Tetrahydronaphtylendiamins verwandelten wir dasselbe in seine Acetylverbindung und unterwarfen diese der Einwirkung des Broms; die Unfähigkeit, dasselbe additionell aufzunehmen, zeigte uns, dass man es nicht mit einer partiell hydrirten [2]) Base zu

---

[1]) Hr. Abrahall hatte — wie er glaubt, in Folge längerer Beschäftigung mit der hydrirten Base — ein Ekzem an Händen und Gesicht davongetragen, welches sich allmählich über den ganzen Körper verbreitete und ihn bedauerlicher Weise schliesslich zwang, die Arbeit im Laboratorium aufzugeben. An seine Stelle trat später Hr. Bammann.

[2]) Bamberger und Lodter, diese Berichte XXI, 838.

thun habe, der Bau derselben also unsymmetrisch ist — wie es durch das Schema



veranschaulicht wird.

Dass auch der Abbau des aus dem Hydrodiamin erhältlichen ac. α-Tetrahydronaphtylamins (s. unten) zur gleichen Ansicht in Betreff seiner Constitution führt, ist bereits in der neunten Mittheilung [1]) dargelegt worden.

In dieser Formel spiegelt sich nun in der That das chemische Verhalten der Base wieder; rechts das Bild eines alicyclischen, links dasjenige eines aromatischen Körpers!

Unterliegt dieselbe der Einwirkung von Agentien, welche aliphatische, nicht aber aromatische Basen zu verändern pflegen, so betheiligt sich nur die rechte Hälfte des Moleküls; wird sie specifisch aromatischen Reactionen unterworfen, so reagirt allein die linke und bei allgemeineren endlich, den Basen der Grubengas- und der Benzolreihe gemeinsamen Reactionen tritt das gesammte Molecul in Action.

Das Hydrodiamin repräsentirt also einen aromatisch-alicyclischen Zwitter, welcher chemische Charaktere in sich vereinigt, welche wir nur als Eigenschaften verschiedenartiger Körperklassen — nicht aber an ein und derselben Substanz — zu beobachten gewohnt waren.

Die rechts geschriebene Hälfte verleiht dem Molekül seinen alicyclischen Charakter; daher die äusserst kräftige Basicität, welche in der Reaction auf Pflanzenfarbstoffe und im Geruch nicht weniger wie in der Verbindungsfähigkeit mit Kohlensäure und Schwefelkohlenstoff bei niederer Temperatur zur Erscheinung kommt.

In der links geschriebenen Hälfte dagegen hat das Naphtylendiamin seine aromatische Natur bewahrt; daher seine Umwandlung in in einen normalen Diazokörper unter der Einwirkung salpetriger Säure, daher auch seine Combinationsfähigkeit mit Diazoverbindungen, welche dasselbe als Ausgangsmaterial zur Bereitung basischer Azofarbstoffe geeignet erscheinen lässt.

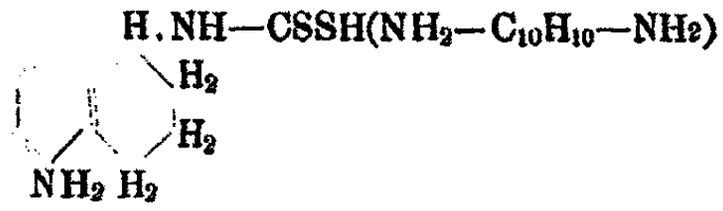
In eleganter Weise lässt sich die Verschiedenartigkeit der Functionen der dem 1, 5-Tetrahydronaphtylendiamin angehörigen beiden Amidogruppen titrimetrisch verfolgen: versetzt man die Base bei Gegenwart rauchender Salzsäure — nach Zusatz von Jodkalium und Stärke — mit concentrirter Nitritlösung, so wird genau ein Molekül salpetriger

---

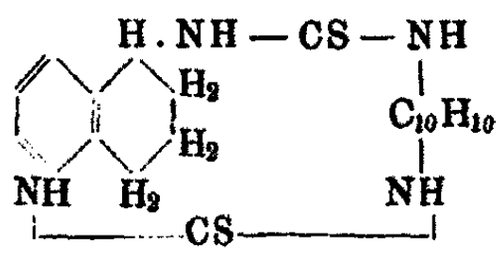
[1]) Bamberger und Hoskyns Abrahall, diese Berichte XXII, 943. Die vorhergehende Abhandlung.

Säure — entsprechend der Gegenwart nur einer aromatischen Amidogruppe — verbraucht; jedes weitere Molekül bleibt unverändert.

Da es Reactionen giebt, zu welchen aromatische und alicyclische Basen in gleichem Maasse befähigt sind, so gelingt es auch, das 1, 5-Tetrahydronaphtylendiamin in Derivate überzuführen, in welchen man gar keine freie Amidogruppe mehr antrifft; ein sehr geeignetes Mittel, je nach Wunsch nur eine, oder beide in Reaction zu bringen, ist Schwefelkohlenstoff: wirkt derselbe bei 0° und in starker Verdünnung ein, so fixirt er ausschliesslich die alicyclische Gruppe und es entsteht das Sulfocarbaminat

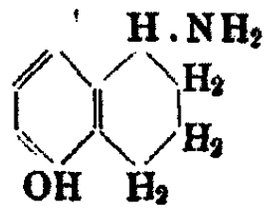


in welchem die intact gebliebene basische Gruppe des aromatischen Theils noch an allen ihren Reactionen erkannt wird: das Salz ist eine kräftige, in Säuren leicht lösliche und durch Alkalien wieder fällbare Basis, durch salpetrige Säure diazotirbar und mit Diazoverbindungen sich zu Farbstoffen vereinigend. Greift der Schwefelkohlenstoff dagegen in der Wärme und in alkoholischer Lösung an — unter Bedingungen also, unter welchen er aromatische Basen in geschwefelte Harnstoffe umwandelt — so wird auch die aromatische Hälfte in Mitleidenschaft gezogen und das 1, 5-Tetrahydronaphtylendiamin geht in einen vollkommen neutralen Ditetrahydronaphtyldisulfoharnstoff über, welcher nicht in Säuren löslich, nicht diazotirbar und nicht combinirbar ist, zu dessen Aufbau sich daher beide Hälften des Moleküls vereinigt haben, wie es die Formel



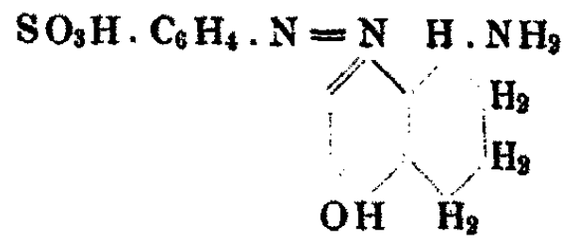
zum Ausdruck bringt.

Alle Abkömmlinge des Tetrahydronaphtylendiamins, welche unter ausschliesslicher Betheiligung der aromatischen Amidogruppe gebildet werden, in welchen die alicyclische daher unverändert fortbesteht, zeigen noch die kräftige Basicität, welche die letztere dem Moleküle verleiht. Daraus erklären sich die merkwürdigen Eigenschaften mancher Derivate, zum Beispiel diejenigen des ac. Tetrahydroamidonaphtols



welches nach bekannter Methode durch Zersetzung des diazotirten Hydrodiamins — ohne Betheiligung der alicyclischen Gruppe — entsteht. Dasselbe ist eine äusserst starke Base, deren Dämpfe Kratzen im Schlunde erregen, welche Lacmus bläut, scharfen, ammoniakalisch-piperidinartigen Geruch besitzt und mit Begierde Kohlensäure aus der Luft aufnimmt. Zugleich ist es ein Phenol, in der Hydroxylgruppe acetylirbar, Natrium unter Wasserstoffentwicklung zersetzend und sich mit Diazobenzolsulfosäure zu einem prächtigen Farbstoff combinirend. Die charakteristische Eigenschaft aber, ohne welche wir einen Körper nicht als echtes Phenol gelten zu lassen pflegten — die Löslichkeit in wässrigem Alkali — ist durch die einflussreiche Nähe des alicyclischen Complexes verloren gegangen.

Die Wirkung des letzteren erstreckt sich übrigens auch noch auf das Derivat des hydrirten Amidonaphtols



welches aus seiner Combination mit Diazobenzolsulfosäure hervorgeht. Trotz der Anhäufung negativer Gruppen ist die Farbsäure noch in Mineralsäuren löslich; allerdings ist die Basizität bereits soweit abgeschwächt, dass ihre Salze durch Wasser Zersetzung erleiden.

Es sei noch darauf hingewiesen, dass das ac. 1, 5-Tetrahydronaphtylendiamin ein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzt — dasjenige, an welchem Wasserstoff und Amidgruppe vereinigt sind; es dreht aber (in Form einer wässrigen Lösung des Chlorhydrats von 1.2 dcm Länge angewendet) die Ebene des polarisirten Lichtes nicht.

Vermöge seiner aromatischen Amidogruppen vereinigt sich ac. Tetrahydro-1, 5-naphtylendiamin mit Diazoverbindungen zu Farbstoffen. Die Lösung seines salzsauren Salzes färbt sich mit der berechneten Menge Diazobenzolchlorid zusammengebracht carmoisinroth, allmählich dunkler, und nach längerem Stehen in der Kälte scheidet sich das Reactionsproduct als dunkelvioletter, flockiger Niederschlag ab, welcher aus Alkohol umkrystallisirt, ein metallisch glänzendes, dunkelviolettes Pulver bildet, das sich in Säuren mit schöner Carmoisinfarbe auflöst.

In gleicher Weise wird eine Farbsäure erhalten, wenn man die wässrige Lösung von salzsaurem Hydrodiamin mit der berechneten Menge in Wasser suspendirter Diazobenzolsulfosäure in Reaction bringt; die Lösung färbt sich sofort violett, später dunkelrothbraun und nach einigem Stehen scheidet sich der Farbstoff theilweise in dunklen Flocken ab. Er bildet in trockenem Zustand ein bläuliches

krystallinisches Pulver, das sich carmoisinfarben in Alkohol auflöst. Das Natriumsalz wird durch Kochsalz aus seiner wässrigen Lösung ausgeschieden.

*Diacetyl-ac. Tetrahydro-*1, 5-*naphtylendiamin* $C_{10}H_{10}<^{(NH.C_2H_3O)}_{NHC_2H_3O}$ [1].

Hydrodiaminbase und Essigsäureanhydrid werden — im Verhältniss von etwa 1 zu 1.5 Molekül — gemischt; die Reaction tritt sofort mit explosionsartiger Heftigkeit ein und die Acetylverbindung scheidet sich aus der anfangs klaren Lösung in schönen Nadeln ab, welche den ganzen Kolbeninhalt in einen Krystallbrei verwandeln. Zur Vollendung der Reaction wird etwa eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und überschüssiges Anhydrid durch wiederholtes Abdampfen mit Alkohol entfernt.

Die alkoholische Lösung setzt die Verbindung in concentrisch geordneten, seideglänzenden, feinen Prismen — bei grösserer Concentration in zu Wärzchen vereinigten Krystallgruppen ab, welche bei 262° (Th. i. B.) schmelzen und leicht von Alkohol, mässig leicht von Chloroform, weniger von Aether und Benzol, schwierig von Wasser — selbst kochendem — aufgenommen werden.

0.1722 g (100° trocken) gaben 18.5 ccm Stickstoff bei 721 mm und 16°.

	Berechnet für $C_{14}N_2H_{16}O_2$	Gefunden
N	11.39	11.83 pCt.

Das Acetylproduct nimmt (in Chloroformlösung) kein Brom additionell auf.

*ac. Tetrahydro-*1, 5-*amidonaphtylsulfocarbaminsaures ac. Tetrahydro-*1, 5-*naphtylendiamin* $CS<^{NH.C_{10}H_{10}(NH_2)}_{SH.NH_2.C_{10}H_{10}(NH_2)}$.

Aetherischer Schwefelkohlenstoff wurde mit einer ätherischen Lösung der Base tropfenweise und unter Kühlung versetzt; das Sulfocarbaminat scheidet sich sofort in weissen, anscheinend amorphen Flocken aus, welche sich nach wenigen Augenblicken — zumal beim Reiben mit dem Glasstab — in ein glänzendes Krystallpulver verwandeln. Zur Analyse wurde es mit Aether gewaschen und im Exsiccator über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

0.2455 g gaben 31.4 ccm Stickstoff bei 12° und 717 mm.

	Berechnet für $C_{21}H_{32}N_4S_2$	Gefunden
N	14.00	14.31 pCt.

[1]) Die aromatischen Gruppen werden in dieser Abhandlung von den alicyclischen durch eine Klammer unterschieden.

Der Schmelzpunkt liegt bei 145°; das Liquidum erstarrt erst wieder bei bedeutend niederer Temperatur. Das Sulfocarbaminat besitzt in Folge freier aromatischer Amidogruppen ausgesprochen basischen Charakter: es verbindet sich mit Mineralsäuren zu — ziemlich leicht löslichen — Salzen. Auch ist es diazotirbar. Kocht man die durch Einwirkung von *Natriumnitrit in saurer Lösung* bereitete Flüssigkeit, so beginnt lebhafte Stickstoffentwicklung unter gleichzeitiger Trübung; das dabei entstehende Phenol haben wir nicht untersucht. Die Diazolösung combinirt sich mit β-Naphtoldisulfosäure R (technischem »R« Salz) zu einem in orangerothen Flocken ausfallenden Farbstoff.

Das Sulfocarbaminat vereinigt sich auch mit Diazoverbindungen zu Farbstoffen; der mit diazotirter Sulfanilsäure erhaltene ist dunkelorangeroth und fällt bei hinreichender Concentration in Flocken aus, welche sich mit gleicher Farbe in Ammoniak lösen.

Beim Kochen mit Säuren spaltet sich aus dem Sulfocarbaminat die Hydrodiaminbase — am Geruch deutlich erkennbar — wieder ab.

Diamidodi-ac. tetrahydro-1, 5-naphtylsulfoharnstoff

$$CS<\begin{matrix}NH.C_{10}H_{10}.(NH_2)\\NH.C_{10}H_{10}.(NH_2)\end{matrix}$$

bildet sich aus dem vorhergehend beschriebenen Körper, indem sich Schwefelwasserstoff abspaltet; man kocht die alkoholische Lösung so lange auf dem Wasserbade am Rückflusskühler, bis die entweichenden Dämpfe Bleipapier nicht mehr schwärzen, fällt mit Wasser und reinigt den Schwefelharnstoff, da er beim Umkrystallisiren verharzt, durch Verwandlung in das Sulfat. Die vacuumtrockene Substanz lieferte uns:

0.1040 g bei 10° und 716 mm 14.2 ccm Stickstoff.

	Berechnet für $C_{21}H_{26}N_4S$	Gefunden
N	15.30	15.30 pCt.

Ein scharfer Schmelzpunkt war nicht zu beobachten; die — in Alkohol leicht lösliche — Substanz sintert bei etwa 120° zusammen und ist bei 155° verflüssigt.

Die zwei aromatischen Amidogruppen, die bei seiner Entstehung aus dem Sulfocarbaminat keinen Antheil genommen haben, befähigen auch ihn, sich in Mineralsäuren zu lösen, mit salpetriger Säure Diazoproducte und mit Diazokörpern Farbstoffe zu liefern.

Die Combination mit diazotirter Sulfanilsäure führt zu einem dunkelorangeroth gefärbten Körper, während die Diazolösung des Schwefelharnstoffs, mit β-Naphtoldisulfosäure R versetzt, einen in scharlachrothen Flocken ausfallenden Farbstoff abscheidet.

Erhitzt man die alkoholische Lösung des Sulfocarbaminats bei Gegenwart von Bleiglätte, so ist die Schwefelwasserstoffabspaltung von

gleichzeitigem Ersatz des Schwefels durch Sauerstoff begleitet und es bildet sich

Diamido-ac. ditetrahydro-1, 5-naphtylharnstoff $CO<^{NH.C_{10}H_{10}.(NH_2)}_{NH.C_{10}H_{10}.(NH_2)}$.

Man kocht so lange am Rückflusskühler, als noch Neubildung von Bleisulfid beobachtet wird (wovon man sich an einer filtrirten Probe durch Zusatz von Bleiglätte überzeugt), filtrirt kochend, extrahirt das Schwefelblei nochmals mit Alkohol und dampft ein. Zeigt sich die Lösung schwefelfrei (man prüft eine durch Ausspritzen mit Wasser abgeschiedene Probe durch Glühen mit Natrium), so versetzt man sie noch heiss mit warmem Wasser bis zur eben bleibenden Trübung und rührt fleissig mit dem Glasstab. Dabei scheidet sich der Harnstoff als weisses krystallinisches Pulver ab, welches — wie sein schwefelhaltiges Analogon — bei Krystallisationsversuchen Neigung zum Verharzen zeigte.

0.1559 g (exs.-trocken) gaben 23 ccm Stickstoff bei 722 mm und 10°.

	Berechnet für $C_{21}H_{26}N_4O$	Gefunden
N	16.00	16.77 pCt.

Der Körper beginnt bei 70° zu erweichen und zersetzt sich bei 135° unter schwacher Gasentwicklung. In Alkohol ist er leicht löslich.

Wie der geschwefelte ist auch dieser Harnstoff basischen Charakters: in Säuren löslich, diazotirbar und mit Diazoverbindungen farbstoffbildend. Die Nuance der Azofarben ist brauner als die der schwefelhaltigen.

In salzsaurer Lösung vereinigt er sich mit Platinchlorid zu einem gelben, bei geeigneter Concentration flockig ausfallenden Platinat, welches sich in heissem Wasser leicht auflöst, um beim Erkalten in mikrokrystallinischen Prismen auszukrystallisiren.

Das Quecksilberchloriddoppelsalz bildet weisse, in heissem Wasser leicht lösliche Flocken.

Di-ac. Tetrahydro-1, 5-naphtyldisulfoharnstoff

$$CS<^{NH.C_{10}H_{10}.(NH)}_{NH.C_{10}H_{10}.(NH)}>CS.$$

Während sich am Aufbau der beiden beschriebenen Harnstoffe nur die alicyclischen Amidogruppen betheiligen, jene Körper daher Dank der Anwesenheit intact gebliebener aromatischer Ammoniakreste noch basischen Charakter zeigen, entsteht die in der Ueberschrift bezeichnete Substanz unter Mitwirkung beider basischer Gruppen des Hydrodiamins und ist aus diesem Grunde von neutraler Natur. Die aromatischen Ammoniakreste, welche sich der Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs bei niederen Temperaturen entzogen (s. oben), treten bei

höherer Temperatur ebenfalls in Action, indem sie den Eintritt einer zweiten Thiocarbonylgruppe in das Molekül des primär entstehenden (s. o.) Sulfoharnstoffs vermitteln — entsprechend folgender Gleichung:

$$CS<\begin{matrix}NH\,.\,C_{10}H_{10}\,.\,(NH_2)\\NH\,.\,C_{10}H_{10}\,.\,(NH_2)\end{matrix}+CS_2=H_2S+CS<\begin{matrix}NH\,.\,C_{10}H_{10}\,.\,(NH)\\NH\,.\,C_{10}H_{10}\,.\,(NH)\end{matrix}>CS.$$

Der ganze Process vollzieht sich im Sinne der Bruttozeichen:

$$2(C_{10}H_{14}N_2)+2(CS_2)=(CS)_2\,\vdots\,(C_{10}H_{12}N_2)+2(H_2S).$$

Zur Ausführung werden die nach dieser Formel berechneten Mengen Hydrobase und Schwefelkohlenstoff (von letzterem zweckmässig ein Ueberschuss) in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler gekocht, bis die Schwefelwasserstoffentwicklung beendigt ist — bei Anwendung von einem Gramm Base etwa eine Stunde. Dann wird mit Wasser versetzt, stark eingeengt und heiss filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich der Harnstoff als weisses krystallinisches Pulver ab. Da auch hier beim Umkrystallisiren leicht Verharzung eintrat, wurde der so erhaltene Körper nach dem Trocknen im Vacuum direct analysirt.

0.0797 g gaben 10 ccm Stickstoff bei 714.5 mm und 11°.

	Ber. für $C_{22}H_{24}N_4S_2$	Gefunden
N	13.73	14.04 pCt.

Der Körper sintert bei 969° und schmilzt bei 175° unter Gasentwickelung und Bräunung. Er reagirt neutral, löst sich nicht in Säuren und ist weder diazotirbar noch combinirbar; Alkohol nimmt ihn leicht auf.

Diazotirung des ac. Tetrahydro-1,5-naphtylendiamins.

Die neutrale Lösung eines Salzes der Hydrodiaminbase reagirt mit Natriumnitrit in der Wärme unter lebhafter Stickstoffentwickelung, die intensive rothbraune Farbe aber, welche sofort auftritt, deutet an, dass Farbstoffbildung stattfindet. In der That haben wir auf gewöhnliche Weise keine glatt verlaufende Diazotirung erreichen können; arbeitet man in saurer Lösung und unter Kühlung, so entsteht zwar — wie leicht nachweisbar, etwas Diazosalz, seine Bildung wird aber stets von derjenigen bordeauxrother Azofarbstoffe überwuchert, deren Entstehen in ähnlicher Weise zu deuten sein dürfte, wie dasjenige des Chrysoïdins aus Metaphenylendiamin.

Wie letzteres lässt sich aber auch das hydrirte Naphtylendiamin unter normalen Erscheinungen — ohne gleichzeitige Farbstoffbildung — diazotiren, wenn man in sehr stark saurer Lösung — am besten mit rauchender Säure — operirt. Man wendet das Chlorhydrat zweckmässig in dem fein vertheilten Zustand an, in welchem es durch Salzsäuregas aus der ätherischen Lösung der Base gefällt wird.

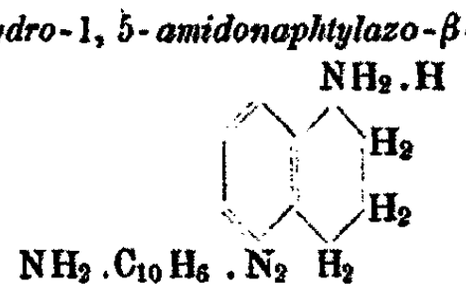
Ein Molekül desselben wird in reiner, rauchender Salzsäure suspendirt und bei -5^0 bis 0^0 tropfenweise und unter Umrühren mit der concentrirten Lösung von einem Molekül Natriumnitrit versetzt. Die Flüssigkeit wird gelb bis braun, während das Krystallpulver des salzsauren Salzes allmählich verschwindet und schliesslich durch einen Bodensatz von Chlornatrium ersetzt wird.

Operirt man mit einer titrirten Nitritlösung, so zeigt sich, dass — trotz Anwesenheit zweier Amidogruppen — nur eine (die aromatische) diazotirt wird. Auf 0.5 g salzsaures Salz werden von einer vierprocentigen Nitritlösung

	Verbraucht	Ber. für 1 Mol.	Ber. für 2 Mol.
$NaNO_2$	3.90 ccm	3.75 ccm	7.5 ccm

Dass überschüssig zugesetztes Nitrit unverbraucht bleibt, zeigte sich auch daran, dass die (unten zu beschreibenden) Derivate, welche durch Umsetzung der Diazolösung erhalten werden, bei Anwendung von mehr Nitrit keine anderen Eigenschaften besitzen, als wenn man die für ein Molekül berechnete Menge zur Wirkung bringt.

Ac. Tetrahydro-1, 5-amidonaphtylazo-β-naphtylamin,



sei als Repräsentant der aus diazotirter Base erhältlichen Azofarbstoffe angeführt.

Die durch Behandeln von 2 g salzsaurem Tetrahydro-1,5-naphtylendiamin mit 0.6 g Natriumnitrit bereitete Diazolösung wurde langsam zur schwach lauwarmen alkoholischen Lösung von 1.2 g β-Naphtylamin gegeben und nachträglich eventuell noch so viel Alkohol hinzugesetzt, bis sich das in flimmernden Blättchen ausscheidende Naphtylaminchlorhydrat wieder auflöste. Zum Schluss wurde Natriumacetat hinzugefügt, so dass die Lösung nur noch wenig freie Salzsäure enthielt. Nach mehrstündigem Stehen schied man die Farbbase aus der tief carmoisinrothen Flüssigkeit durch Zusatz überschüssigen Natriumacetats in orangerothen Flocken ab, welche beim Stehen von selbst krystallinisch werden und nach dem Trocknen ein scharlachrothes Pulver von grünem Metallglanze darstellen. Durch Krystallisation aus Alkohol nimmt dasselbe die Form metallisch glänzender orangerother Prismen an, welche bei 262° unter stürmischer Zersetzung schmelzen. Zur Analyse wurde bis zur Gewichtsconstanz bei 100° getrocknet.

[1]) Wir bedienen uns vorläufig noch der bisherigen Formeln für β-Naptylaminazofarbstoffe.

I. 0.1840 g gaben bei 717 mm und 8° 27 ccm Stickstoff.
II. 0.1170 g gaben bei 729 mm und 8° 17.2 ccm Stickstoff.

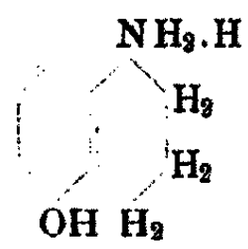
	Ber. für $C_{20}H_{20}N_4$	Gefunden [1] I.	II.
N	17.72	16.71	17.03 pCt.

Die freie Farbbase ist in Wasser sehr schwer, leicht in Alkohol — besonders heissem — löslich.

Mit Säuren scheint sie zweierlei Salze bilden zu können: sie löst sich in concentrirter Salzsäure mit dunkelviolett-carmoisinrother Farbe; verdünnt man mit Wasser, so wird die Flüssigkeit plötzlich hell bordeauxfarben. Giebt man umgekehrt zur verdünnten salzsauren Lösung concentrirte Säure, so schlägt die hellrothe Farbe in Rothviolett um.

Concentrirte Schwefelsäure nimmt die Farbbase mit violettstichiger, schön blauer Farbe auf.

Ac. Tetrahydro-1, 5-amidonaphtol



Die aus 4 g salzsaurem Tetrahydronaphtylendiamin bereitete Diazolösung wurde mit etwa dem gleichen Volum Wasser verdünnt und nach Zusatz von Thierkohle bis zur Beendigung der Stickstoffentwickelung erwärmt. Die heiss filtrirte, farblose Lösung setzt nach hinreichendem Eindampfen das Chlorhydrat des Tetrahydroamidonaphtols beim Erkalten in schön ausgebildeten Krystallen ab. Aus stark salzsaurer Lösung schiesst es in perlmutterglänzenden, silberweissen Blättern an, aus reinem Wasser in langen, glasglänzenden Nadeln vom Schmp. 220°.

Das freie Tetrahydroamidonaphtol, durch Zusatz von Alkalien zur Lösung seiner Salze zu erhalten, stellt ein farbloses, auch bei Winterkälte nicht erstarrendes Oel dar, von scharfem ammoniakalischem Geruch der Pflanzenbasen, welches, mit Wasserdampf erhitzt, Kratzen im Schlunde erzeugt. Trotz seiner Hydroxylgruppe zeigt es alkalische Reaction und energische Verwandtschaft zur Kohlensäure. Hinter diesem ausgesprochenen Basencharakter treten die Phenoleigenschaften des hydrirten Körpers zurück — soweit, dass wässerige Alkalien die Substanz nicht aufzulösen vermögen. Dass dieselbe gleichwohl in ihrem Ringe eine Hydroxylgruppe enthält, geht — ganz abgesehen von der Art ihrer Entstehung — auch daraus hervor, dass sie in

[1] Vielleicht ist an dem kleinen Manko die Schwerverbrennlichkeit der Substanz Schuld.

ätherischer Lösung metallisches Natrium unter Wasserstoffentwicklung zersetzt, dass sie Diazoverbindungen in Farbstoffe verwandelt und zweifach — in der Amid-, wie in der Hydroxylgruppe — acetylirt werden kann.

Die Stickstoffbestimmung — mit dem Chlorhydrat ausgeführt — ergab:

0.1376 g Substanz gaben 8.7 ccm Stickstoff bei b = 725 mm und 12°.

Ber. für $C_{10}H_{14}NOCl$		Gefunden
N	7.02	7.15 pCt.

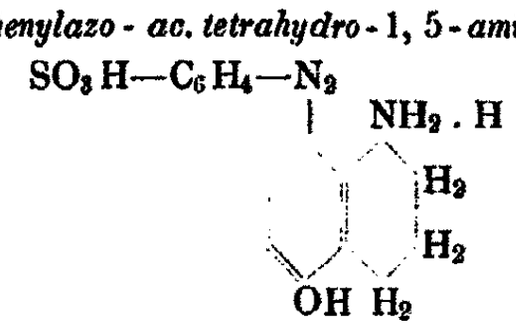
Mit Eisenchlorid giebt das Salz in der Kälte keine, in der Wärme eine tiefrothbraune Färbung.

Kaliumbichromat und Schwefelsäure sind — auch beim Kochen — ohne sichtbare Einwirkung.

Das Pikrat des hydrirten Amidonaphtols fällt auf Zusatz von Pikrinsäure zur Lösung des Chlorhydrats in gelben Flocken aus, welche sich in heissem Wasser leicht lösen, um beim Erkalten in dendritisch verzweigten, glänzenden Nadeln auszukrystallisiren.

Oxalat und Ferrocyanat sind leicht löslich.

Sulfophenylazo - ac. tetrahydro - 1, 5 - *amidonaphtol*



war uns als Beweis für die Phenolnatur des Tetrahydroamidonaphtols von Bedeutung. Man erhält es, wenn man das Chlorhydrat des letzteren mit in Wasser suspendirter Diazobenzolsulfosäure im Verhältniss gleicher Molekülzahlen versetzt. Die sich sofort hellbraun färbende Flüssigkeit wird auf Zusatz einiger Tropfen Natronlauge tief bordeauxroth. Nachdem man zur Vollendung der Combination einige Zeit hat stehen lassen, fällt man den Farbstoff durch Mineralsäure in citronengelben Flocken aus. Aus Wasser, welches in der Kälte wenig, in der Hitze aber reichlich davon aufnimmt, krystallisirt er in glänzenden Rosetten.

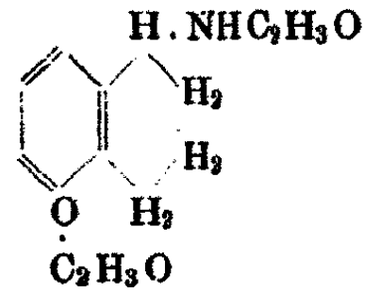
0.1387 g Substanz — bei 100° getrocknet — gaben 15 ccm Stickstoff bei b = 713 mm und 10°.

Ber. für $C_{16}N_3H_{17}O_4$		Gefunden
N	12.13	12.14 pCt.

Die wässrige Lösung des Natriumsalzes ist von dunkelbordeauxrother Farbe; die gelöste Substanz wird durch Chlornatrium in braunrothen Flocken ausgesalzen.

Die alicyclische Gruppe $C<^{H}_{NH_2}$ befähigt die Farbsäure, sich auch mit Mineralsäuren salzbildend zu vereinigen. Das Chlorhydrat wird mit prächtiger Carmoisinfarbe von wenig Wasser aufgenommen, von viel Wasser aber unter Abscheidung der freien Säure zerlegt.

Ac. Tetrahydro-1, 5-diacetylamidonaphtol,



erhält man, wenn man 1.5 g hydrirtes Amidonaphtol mit 1 g wasserfreiem Natriumacetat und 3—4 g Essigsäureanhydrid 1—2 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Nach kurzem Erwärmen mit Wasser scheidet sich die Acetylverbindung beim Erkalten in atlasglänzenden, silberweissen Blättchen ab, welche durch Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure die Form langer, zarter Nadeln von wawellitartigem Aussehen annehmen.

Die Analyse ergab:

I. 0.1472 g Substanz — bei 110° getrocknet — gaben 0.3673 g Kohlensäure und 0.0972 g Wasser.

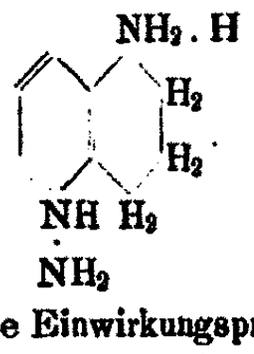
II. 0.1595 g Substanz gaben 8.5 ccm Stickstoff bei t = 10° und b = 723 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{17}NO_3$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	68.02	68.05	—	pCt.
H	7.00	7.33	—	»
N	5.60	—	6.06	»

Der Körper schmilzt bei 151—151.5°. In kaltem Wasser ist er schwer, in heissem leichter löslich; sehr leicht auch in Alkohol, fast gar nicht in Aether.

Er wird weder von Alkalien noch von Säuren aufgenommen — ein Beweis, dass sich an seiner Entstehung beide Amidogruppen betheiligt haben. — Verdünnte Mineralsäuren spalten ihn beim Erwärmen unschwer in seine Generatoren.

Ac. Tetrahydro-1, 5-amidonaphtylhydrazin,



ist das in nahezu theoretischer Ausbeute gebildete Einwirkungsproduct von Zinnchlorür auf diazotirtes Hydronaphtylendiamin. 14 g (ber.

11,6 g) Zinnsalz werden in concentrirter Salzsäure gelöst, die trübe Flüssigkeit durch etwas metallisches Zinn geklärt und langsam unter Kühlung zu der aus 6 g Chlorhydrat nach obiger Vorschrift bereiteten Diazoverbindung unter häufigem Umschütteln hinzugefügt. Das Gemisch färbt sich dabei heller und wird zum Schluss ganz farblos. Hat man die geeigneten Concentrationsbedingungen getroffen, so scheidet sich das Hydrazinchlorhydrat plötzlich als schweres, weisses Krystallpulver ab. Die Reaction ist beendet, sobald eine Probe der über dem Niederschlag stehenden klaren Lösung beim Erwärmen keinen Stickstoff mehr entwickelt.

Das Salz wird über einem Platinconus abgesaugt und durch Natronlauge in die Basis verwandelt; durch Ausäthern schützt man sich vor Verlusten. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mittelst Kaliumcarbonat wird der Aether abdestillirt; er hinterlässt das Hydrazin als schwach bräunliches Oel, welches in einer Kältemischung zähflüssig wurde, ohne jedoch zu erstarren.

Wenn man die verdünnte salzsaure Lösung einige Augenblicke mit Thierkohle aufkocht, so scheidet sich — event. nach dem Eindampfen der filtrirten Flüssigkeit — das Chlorhydrat in wohlausgebildeten, concentrisch angeordneten, glasglänzenden Prismen ab; aus Wasser umkrystallisirt stellt es grosse, terrassenförmig übereinander geschichtete Krystalltafeln von rautenförmigen Habitus dar.

Es schmilzt bei 268° (Th. i. B.) unter Bräunung.

0.1669 g Substanz gaben — bei 100° getrocknet — 24.5 ccm Stickstoff bei b = 725 mm und t = 7°.

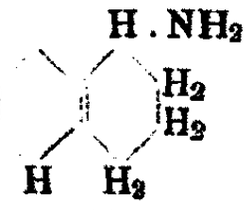
Ber. für $C_{10}H_{15}N_3 . 2HCl$		Gefunden
N	16.80	16.98 pCt.

Das Hydrazin ist nicht mehr — bei Combination mit Diazosalzen — der Farbstoffbildung fähig.

Fehling'sche Lösung reducirt es schon bei Handwärme. Mit dioxyweinsaurem Natron erzeugt es — in Form seines Chlorhydrats angewendet — ein Tartrazin von orangelber Farbe.

In saurer Lösung mit Eisenchlorid versetzt, entwickelt es Stickstoff — beim Erwärmen unter gleichzeitiger Braunfärbung; auch Kaliumbichromat und Schwefelsäure bewirkt Stickstoffentwicklung, indem sich die Flüssigkeit grünbraun färbt.

Kupfersalze oxydiren das hydrirte Amidonaphtylhydrazin und zwar glatt, indem die Hydrazingruppe durch Wasserstoff ersetzt wird und sich — neben Stickstoff und Wasser — das

Ac. Tetrahydro-α-naphtylamin 

bildet. Zur Darstellung derselben verfährt man folgendermassen:

8 g freies Tetrahydroamidonaphtylhydrazin werden in der 15 bis 20 fachen Menge heissen Wassers gelöst und tropfenweis unter fleissigem Umschütteln auf kochendem Wasserbad mit einer zehnprocentigen Kupfervitriollösung versetzt, bis die Flüssigkeit dauernd blau gefärbt ist. Jeder Tropfen — man verbraucht im Ganzen 19 bis 20 g — erzeugt eine stürmische Stickstoffentwicklung; am Boden sammelt sich rothbraunes Kupferoxydul an.

Nach beendeter Reaction fügt man Natronlauge hinzu und entfernt das abgeschiedene Oel durch einen Dampfstrom, mit welchem es leicht flüchtig ist. Sobald die übergehenden Tropfen keine alkalische Reaction mehr zeigen, wird die Destillation unterbrochen und der Inhalt der Vorlage nach dem Ansäuern eingedampft; bei hinreichender Concentration krystallisirt das salzsaure Ac. Hydro-α-naphtylamin in prächtigen, seideglänzenden, zu grossen Knollen verwachsenen Nadeln aus.

Aus dem reinen Chlorhydrat wird die Base regenerirt, in ätherischer Lösung erst mit Kaliumhydroxyd, dann mit Baryumoxyd getrocknet und destillirt: sie geht vom ersten bis zum letzten Tropfen unter einem Druck von 714 mm bei 246.5° über.

Die reine Base ist ein wasserhelles, farbloses, zähflüssiges Oel, nicht fluorescirend und bei 246.5° siedend. In kaltem Wasser ist sie mässig leicht, erheblich mehr in heissem löslich; Natronlauge scheidet sie aus der wässrigen Lösung in Oeltröpfchen ab. Von den gebräuchlichen organischen Solventien wird sie unschwer aufgenommen. Ihre Eigenschaften stimmen mit denjenigen des Ac. β-Tetrahydronaphtylamins[1]) auf das Genaueste überein. Sie besitzt ebenfalls jenen scharf basischen, ammoniakalischen Geruch der Pflanzenbasen und bewirkt — zumal beim Kochen der wässrigen Lösung — Kratzen im Schlunde. Sie bläut Lacmus, deplacirt Ammoniak aus seinen Salzen und zieht mit solcher Begierde Kohlensäure aus der Luft an, dass man sie nicht umgiessen kann, ohne einen Krystallanflug des Carbonats zu bemerken.

Mit salpetriger Säure bildet sie ein hübsch krystallisirendes Nitrit, welches gegen Wasser selbst bei 100° vollkommen unempfindlich ist.

Sie ist weder diazotirbar, noch der Combination mit Diazoverbindungen unter Farbstoffbildung fähig. Die sofort nach der Destillation in Kügelchen gefüllte Substanz ergab folgende Zahlen bei der Analyse:

0.1524 g gaben 0.4536 g Kohlensäure und 0.1269 g Wasser.

	Ber. für $C_{10}H_{11}-NH_2$	Gefunden
C	81.64	81.17 pCt.
H	8.84	9.25 »

[1]) Bamberger und Müller, diese Berichte XXI, 852.

Trotz des asymmetrischen Kohlenstoffatoms dreht die Hydrobase — in Form ihres salzsauren Salzes — die Ebene des polarisirten Lichtstrahls nicht.

Ac. α-Tetrahydronaphtylamin giebt — als Chlorhydrat angewendet — die Farbreactionen alicyclischer[1]) Basen: mit Eisenchlorid in der Kälte keine, in der Wärme eine rothbraune — mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure gar keine Färbung. Alle Salze der Base sind — soweit wir sie kennen lernten — in Wasser löslich. Diejenigen mit Mineralsäuren reagiren neutral.

Das Chlorhydrat, $C_{10}H_{11}-NH_2, HCl$, dessen Krystallhabitus bereits angegeben ist, wird sehr leicht von Wasser, schwieriger von Salzsäure aufgenommen.

0.157 g gaben bei 110° getrocknet 0.124 g Chlorsilber, entsprechend 0.03067 g Chlor.

Ber. für $C_{10}H_{11}-NH_2, HCl$		Gefunden
Cl	19.34	19.53 pCt.

Das Chloroplatinat $(C_{10}H_{11}-NH_2, HCl)_2 + PtCl_4 + 2H_2O$, in Wasser ziemlich leicht löslich, krystallisirt in zolllangen breiten, glänzenden Prismen von orangegelber Farbe. Es schmilzt bei 190° unter starker Gasentwicklung.

0.1740 g — exsiccatortrocken — verloren bei 110° 0.0087 g Wasser.

Ber. für $2H_2O$		Gefunden
H_2O	4.85	5.00 pCt.

0.1480 g wasserfreies Salz gaben 0.0406 g Platin.

Ber. für $(C_{10}H_{14}NCl)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	27.44	27.43 pCt.

Das Nitrit $C_{10}H_{11}-NH_2, HNO_2$ scheidet sich in weissen Nädelchen ab, wenn man getrocknete salpetrige Säure unter Kühlung durch die ätherische Lösung der Base leitet. Es ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich und krystallisirt daraus bei langsamer Abscheidung in centimeterlangen, prächtig seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 138—139°. Es wird von kochendem Wasser nicht zersetzt.

0.1233 g gaben 15.2 ccm Stickstoff bei b = 717 mm und t = 5°.

Ber. für $C_{10}H_{11}-NH_2, HNO_2$		Gefunden
N	14.43	14.42 pCt.

Das Carbonat bildet weisse, glänzende Nädelchen.

Das Pikrat fällt in gelben Flocken auf Zusatz von Ammoniumpikrat zur wässrigen Lösung des Chlorhydrats; in heissem Wasser ist es mässig leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten in glänzenden Nadeln.

---

[1]) Bamberger, diese Berichte XXII, 776.

Ac. Acetyltetrahydro-α-naphtylamin $C_{10}H_{11} - NHC_2H_3O$.

0.75 g Base wurden mit einem geringen Ueberschuss der für ein Molekül berechneten Menge Essigsäureanhydrid versetzt und, nachdem die freiwillig unter starker Erwärmung eintretende Reaction sich gemässigt, noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Erhitzt man zum Schluss noch einige Zeit mit Wasser zur Zerstörung unverbrauchten Anhydrids, so krystallisirt das Acetylproduct beim Erkalten in langen Prismen aus, welche aus stark verdünntem Alkohol in spinnewebartig durcheinandergewachsenen, haarfeinen Nadeln von schönem Seidenglanz erhalten werden. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 148—149°. Sie sind in kaltem Wasser schwer, sehr viel leichter in heissem, unschwer in Alkohol, Eisessig u. s. w. löslich.

0.1205 g — 100° trocken — gaben 8.1 ccm bei b = 717 mm und 6.5°.

	Ber. für $C_{12}H_{15}NO$	Gefunden
N	7.41	7.69 pCt.

Diazobenzol-ac. α-tetrahydronaphtylamin $C_6H_5 - N_2 - NH(C_{10}H_{11})$.

Auch gegen Diazosalze verhält sich alicyclisches α-Tetrahydronaphtylamin wie das Isomere der β-Reihe.[1]) Es bildet sich glatt — ohne gleichzeitige Entstehung von Farbstoffen — eine jener »fetten« Diazoamidoverbindungen welche zuerst durch die Untersuchungen von Baeyer und Jäger[2]) auf dem Gebiet aliphatischer Basen bekannt geworden sind. Unser Combinationsproduct gleicht jenen bis in's kleinste — auch darin, dass es eine in Aether äusserst schwer lösliche, gut krystallisirende Pikrinsäureverbindung erzeugt.

Zur Darstellung desselben suspendirt man 1 g Base (2 Mol.) in Wasser und fügt 0.6 g (1 Mol.) krystallisirtes Diazobenzolnitrat unter Eiskühlung hinzu; eine hellgelbe, milchige Trübung zeigt den sofortigen Beginn der Reaction an. Dieselbe ist beendet, wenn die Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagirt und der scharfe Basengeruch des Hydronaphtylamins dem süsslichen, etwas betäubenden des Combinationsproductes Platz gemacht hat. Alsdann findet man — nach 4- bis 5stündigem Stehen bei 0° — an Boden und Wandung des Gefässes ein rothgelbes, zähflüssiges Oel abgeschieden; man decantirt davon ab, wäscht einige Male mit Wasser nach, nimmt mit Aether auf und trocknet mit Chlorcalcium. Nach Entfernung des Lösungsmittels hinterbleibt die Diazoamidoverbindung als syrupöses Oel, welches bei Winterkälte allmählich zu glänzenden gelben Nadeln zu erstarren scheint. Ohne das Festwerden abzuwarten, versetzt man es in ätherischer Lösung mit einer ebensolchen Lösung von Pikrinsäure; nach wenigen Secunden

[1]) Bamberger und Müller, diese Berichte XXI, 1112.
[2]) Diese Berichte VIII, 148, 893.

beginnt an der Wandung die Ausscheidung glänzender, schwefelgelber Nädelchen, welche sich beim Umschütteln rasch vermehren und bald die ganze Flüssigkeit durchsetzen. Zur Analyse wurden sie mit Aether gewaschen. Ihre Formel ist $C_6H_5 . N_2 . NH(C_{10}H_{11}) + C_6H_2(NO_2)_3OH$.

0.100 g — exsiccatortrocken — gaben 15 ccm Stickstoff bei b = 720 mm und t = 5°.

	Ber. für $C_{22}H_{20}N_6O_7$	Gefunden
N	17.50	17.38 pCt.

Das Pikrat ist in Aether unlöslich, leicht in Alkohol, ziemlich leicht in kochendem und schwierig in kaltem Wasser löslich; aus letzterem krystallisirt es in langen, schwefelgelben, seideglänzenden Nadeln. Die Substanz wird schon — bevor sie sich verflüssigt — bei etwa 215° dunkel. Sie schmilzt unter stürmischer Gasentwickelung bei 229—230°.

Die Diazoamidoverbindung selbst zeigt im Allgemeinen das Verhalten der Körperklasse, welcher sie angehört. Mit Mineralsäuren zersetzt sie sich schon in der Kälte, indem sie einen Theil ihres Stickstoffs in Gasform entlässt. Schmelzendes Resorcin färbt sie bordeauxroth.

Die

Oxydation des ac. Tetrahydro-α-naphtylamins,

welche wie diejenige des isomeren β-Körpers unter Bildung von Orthocarbonhydrozimmtsäure[1]) verläuft, bildet eine bestätigende Controlle des am Anfang für die Formel des *ac*-Tetrahydro-1, 5-naphtylendiamins gegebenen Structurbeweises.

3 g Base wurden in 1 L Wasser gelöst, mit etwas Soda versetzt und mit 3procentiger Kaliumpermanganatlösung — unter Kühlung mit Wasser — so lange oxydirt, bis die violette Farbe auch nach halbstündigem Stehen nicht mehr verschwand. Die Oxydation vollzieht sich anfangs momentan, später langsamer. Nach anderthalb Tagen war die Reaction zu Ende und etwa 10 g Permanganat verbraucht. Die Aufarbeitung geschah nach der von Bamberger und Müller beim *ac*-β-Tetrahydronaphtylamin angegebenen Methode und führte auch hier zu einem Gemenge von Orthocarbonhydrozimmtsäure und Phtalsäure, von welchen jede isolirt und durch ihre bekannten Eigenschaften — letztere auch in Form des bei 128° schmelzenden Anhydrids — identificirt wurde. Die Orthocarbonhydrozimmtsäure krystallisirte aus erkaltendem Wasser in zarten, glasglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 165—166° (Th. i. B.).

0.0096 g gaben 0.0507 g Wasser[2]).

---

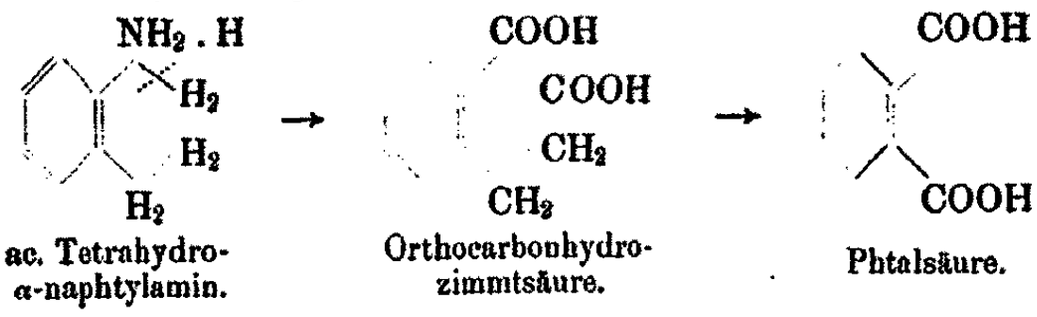
[1]) Bamberger und Müller, diese Berichte XXI, 1121.

[2]) Die Kohlenstoffbestimmung ging leider durch einen unglücklichen Zufall verloren.

	Ber. für $C_{10}H_{10}O_4$	Gefunden
H_2O	5.15	5.65 pCt.

Orthocarbonhydrozimmtsäure ist übrigens nur die Begleiterin der als Hauptproduct gebildeten Phtalsäure, deren Entstehen allein schon die in der Ueberschrift aufgestellte Formel gerechtfertigt hätte.

Der Oxydationsprocess verläuft im Sinne der Gleichung:



Die Aehnlichkeit des alicyclischen β- und α-Tetrahydronaphtylamins läset sich — wie man sieht — bis in alle Einzelheiten verfolgen.

Berlin, im März 1889.

---

192. Arthur G. Green: Ueber die Einwirkung von Schwefel auf Paratoluidin.

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

Im Februar 1887 entdeckte ich einen neuen Farbstoff [1]), welcher von der Firma Brooke, Simpson & Spiller in den Handel gebracht und unter dem Namen »Primulin« weit und breit bekannt geworden ist. Dieser Farbstoff, welcher Baumwolle ohne Beize anfärbt, besass die ihm allein zukommende Eigenschaft, in dieser Weise gefärbt der Diazotirung und Combination mit Aminen und Phenolen fähig zu sein und so eine grosse Reihe beständiger Farben zu liefern.

Da das Primulin nicht patentirt war, so hat neuerdings eine Anzahl anderer Firmen seine Darstellung unternommen, und jetzt erscheint es auf dem Markt unter einer Menge verschiedener Namen, wie Polychromin, Thiochromogen, Chamäleongelb, Sulphin, Aureolin u. s. w. Hierüber kann ich mich nicht beklagen, das ist eben eine Folge der starken Concurrenz, auf welche die chemischen Industriezweige angewiesen sind, aber ich hatte gehofft, dass sich das bekannte

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1888, VII, 179. Chemikerzeitung, Referate 1888, 145.

entgegenkommende Verhalten der deutschen Chemiker auch auf einen englischen Fachgenossen erstrecken und dass man mir wenigstens die Ausarbeitung des theoretischen Theiles meiner eigenen Entdeckung allein überlassen würde. Hierin aber scheine ich mich getäuscht zu haben, denn ich sehe zu meinem Erstaunen in dem Heft 3 dieser Berichte zwei Abhandlungen über diesen Gegenstand, in welchem ein grosser Theil meiner Resultate veröffentlicht worden ist[1]). Ich sollte meinen, dass die Verfasser dieser Abhandlungen manches andere fruchtbare Feld eigener Forschung hätten auffinden können, ohne auf dasjenige hinüberzugreifen, welches unzweifelhaft das meinige war.

Ich bin während der letzten zwei Jahre beständig mit der Untersuchung der ganz neuen Körperklasse, zu der das Primulin gehört, beschäftigt gewesen, will mich aber gegenwärtig damit begnügen, die hauptsächlichsten Ergebnisse, zu denen ich gelangt bin, zu erörtern und die genauere Beschreibung der Arbeit für eine Mittheilung aufsparen, welche in dem Journal of the Chemical Society erscheinen wird.

Dehydrothiotoluidin, $C_{14}H_{12}N_2S$.

Um Verwechselungen vorzubeugen, acceptire ich den von Jacobsen für diese Verbindungen angewandten Namen. Meine Schlüsse bezüglich seiner Bildungsweise und Zusammensetzung stimmen vollständig mit denen von Jacobsen und Gattermann überein, deren Beobachtungen ich durchaus bestätigen kann. Beim Erhitzen von Paratoluidin mit Schwefel im Verhältniss von 4 Atomen des letzteren zu 2 Molekülen des ersteren findet ein Verlust von Schwefelwasserstoff statt, welcher genau mit der folgenden Gleichung stimmt:

$$2C_7H_9N + S_4 = C_{14}H_{12}N_2S + 3H_2S.$$

Das Reactionsproduct ist jedoch nicht einheitlich, sondern es besteht zu etwa 50 pCt. aus Dehydrothiotoluidin, 40 pCt. Primulinbase und 10 pCt. von unverändertem Paratoluidin. Wird Schwefel in geringerem Verhältniss angewandt, so bleibt ein grösserer Theil des Toluidins unverändert, während Dehydrothiotoluidin noch das Hauptproduct bildet, begleitet von einer bedeutend verringerten Quantität Primulinbase und einer gewissen Menge Thiotoluidin. Zur Isolirung des Dehydrothiotoluidins aus der rohen Schmelze sind mehrere Methoden angewandt worden; die bequemste derselben besteht in der Extraction mit etwas verdünnter Salzsäure, Fällen mit Aetznatron, Destillation und Krystallisation aus Amylalkohol. Nach dieser Methode erhält man eine sehr gute Ausbeute an vollständig reiner Base, während bei alleiniger Anwendung der Krystallisation ohne vorhergehendes Destilliren ein reines Product nur mit Schwierigkeiten und

[1]) Jacobsen, diese Berichte XXII, 330; Gattermann, diese Berichte XXII, 422.

in geringer Menge erhalten werden kann. Ein anderer rascher Weg zur Isolirung der Base besteht darin, dass man das Doppelte von der theoretischen Menge Toluidin anwendet und zu der warmen Schmelze eine Mischung von Benzol und Ligroïn setzt. Beim Abkühlen krystallisirt dann das Dehydrothiotoluidin aus und kann durch Destillation weiter gereinigt werden. Meine Analysen des Productes stimmen mit der Formel $C_{14}H_{12}N_2S$ überein:

Ber. für $C_{14}H_{12}N_2S$		Gefunden I.	II.	III.
S	13.33	13.28	13.64	13.77 pCt.

Das Dehydrothiotoluidin ist eine sehr schöne Verbindung, es krystallisirt aus Amylalkohol in langen, gelblichen, irisirenden Nadeln. Es schmilzt bei 191° (uncorr.) und siedet fast ohne Zersetzung bei 434° (uncorr.) unter einem Druck von 766 mm. Es ist sehr leicht löslich in Essigsäure, ziemlich löslich in heissem Amylalkohol, weniger leicht in heissem Aethylalkohol; in siedendem Wasser löst es sich etwa im Verhältniss von 1 : 20000. Seine alkoholischen und wässerigen Lösungen zeigen eine schöne violettblaue Fluorescenz. Es löst sich in Salzsäure unter Bildung eines Dihydrochlorats, und auf Zusatz von Wasser entsteht ein gelber Niederschlag des Monohydrochlorats. Bei der Absorption der Substanz durch die Haut entsteht eine heftige ekzemartige Entzündung; diese Beobachtung ist von Hofmann in Beziehung auf mehrere andere Schwefelverbindungen gemacht worden. Bei der Destillation über Zinkstaub erhält man Paratoluidin; beim Kochen mit Zinkstaub und Salzsäure wird es zu einer Base von gänzlich veränderten Eigenschaften reducirt, zu deren Untersuchung ich bisher keine Zeit gefunden habe. Beim Erhitzen von Dehydrothiotoluidin mit Schwefel entsteht Primulinbase.

Dass die Substanz nur eine Amidogruppe enthält, wurde durch eine titrimetrische Diazotirung bewiesen:

Menge des Natriumnitrits entsprechend 1 g der Base =

Ber. für $C_{14}H_{10}SN(NH_2)$	Gefunden I.	II.	III.
0.287	0.29	0.30	0.31 g

In den Versuchen II und III wurde die Diazotirung bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses von concentrirter Salzsäure ausgeführt.

Das Diazochlorid ist leicht löslich in Wasser, mit dem es eine gelbe Lösung bildet, die sich nicht leicht zersetzt.

Das Acetylderivat, $C_{14}H_{10}.S.N(NHCOCH_3)$, bildet weisse Platten oder kleine prismatische Krystalle, die bei 227° (uncorr.) schmelzen. Es ist wenig löslich in Essigsäure, fast unlöslich in Alkohol.

Das Dimethylderivat, $C_{14}H_{10}.S.N.N(CH_3)_2$, wurde dargestellt durch Erhitzen der Base mit Methyljodid oder durch Erhitzen ihres salzsauren Salzes mit Methylalkohol. Es bildet gelbliche Platten vom Schmelzpunkt 195—196° (uncorr.).

Das Trimethylammoniumjodid und -chlorid sind insofern sehr bemerkenswerth, als sie starke Färbekraft besitzen. Sie bilden sich zusammen mit dem Dimethylderivat beim Erhitzen von Dehydrothiotoluidin mit Methyljodid und Methylalkohol oder mit Methylalkohol und Salzsäure bei 150—200°. Das Chlorid und Jodid sind glänzende gelbe Pulver, die sich reichlich in Wasser lösen; diese Lösungen färben Wolle, Seide und mit Tannin gebeizte Baumwolle mit Leichtigkeit rein gelb genau in derselben Schattirung wie Auramin. Die Farbe auf Seide hat eine schön grüne Fluorescenz. Die Lösungen des Jodids und Chlorids geben auf Zusatz von Natronhydrat einen weissen flockigen Niederschlag des Hydroxyds, welcher sich wieder farblos auflöst (wahrscheinlich bildet sich das Natroxyd $C_{14}H_{10}.S.N.N(CH_3)_3ONa$). Beim Neutralisiren mit Essigsäure oder Kohlensäure wird das weisse Hydroxyd daraus wieder gefällt. In verdünnten Mineralsäuren löst sich das frisch gefällte Hydroxyd leicht wieder auf unter Bildung glänzender, gelber, krystallinischer Salze. Wird das Hydroxyd während weniger Stunden bei 80—90° getrocknet, so verändert es vollständig seine Eigenschaften, indem es sich in das oben beschriebene Dimethylderivat vom Schmelzpunkt 195—196° verwandelt.

Dehydrothiotoluidinmonosulfosäure.

$$C_{14}H_9NS(NH_2)(SO_3H),$$

wurde dargestellt durch langsamen Zusatz von rauchender Schwefelsäure (70 pCt. Schwefelsäureanhydrid) zu einer Lösung von Dehydrothiotoluidin in fünf Theilen gewöhnlicher Schwefelsäure, indem die Temperatur unter 50° gehalten wurde. Die Mischung wurde in Wasser gegossen und die darin unlösliche gelbe Sulfosäure abfiltrirt und gewaschen. Sie wurde darauf in siedendem Wasser suspendirt und mit Ammoniak neutralisirt, wobei das schwer lösliche Ammoniumsalz auskrystallisirt. Die Ausbeute an Ammoniumsalz war nahezu die theoretische. Bei der Analyse gab das trockene Ammoniumsalz folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{14}H_9SN(NH_2)SO_3NH_4$	Gefunden I.	II.	III.
S	18.9	18.56	18.7	18.58 pCt.

Die titrimetrische Diazotirung ergab:

Menge des Natriumnitrits entsprechend 1 g des Sulfosalzes =

Ber. für $C_{14}H_9SN(NH_2)SO_3NH_4$	Gefunden
0.205	0.210 g

Die freie Säure bildet kleine gelbe Nadeln mit 1 Molekül Wasser oder orangefarbene Blättchen mit 2 Molekülen Wasser. Sie ist schwer löslich in heissem, unlöslich in kaltem Wasser. Gut krystallisirt wurde sie erhalten beim Zusatz von überschüssiger Essigsäure zu ihrer heissen ammoniakalischen Lösung; beim Abkühlen fällt sie dann langsam aus.

Eine Bestimmung des Moleculargewichts der getrockneten Säure durch alkalimetrische Titration ergab:

Ber. für $C_{14}H_9SN(NH_2)SO_3H$		Gefunden
M	320	322.6 g

Da diese Sulfosäure die niedrigst sulfonirte Verbindung war, die erhalten werden konnte, so ist damit das Moleculargewicht der Base zweifellos festgestellt. Die Salze der Sulfosäure sind grösstentheils farblos und ziemlich löslich in Wasser, welchem sie eine violettblaue Fluorescenz ertheilen. Sie haften nicht auf Baumwolle. Die am meisten charakteristischen Salze sind das Ammonium- und das Kupfersalz. Das erstere krystallisirt mit 1 Molekül Wasser in kleinen farblosen Plättchen, die sich nur wenig in heissem, sehr wenig in kaltem Wasser lösen. Das Kupfersalz ist ein unlöslicher, dunkel rothbrauner Niederschlag, welcher entsteht, wenn man Kupfersulfat zu einem löslichen Salz der Säure setzt.

Die Diazosäure ist ein gelber, unlöslicher Niederschlag, sie ist ausserordentlich beständig und wird selbst bei langem Kochen mit Wasser nicht verändert.

Constitution des Dehydrothiotoluidins.

Durch die vorher beschriebenen Versuche ist bewiesen, dass der Base die Formel $C_{14}H_{10}NS(NH_2)$ zukommt. Es ist wahrscheinlich, dass das erste Product der Einwirkung von Schwefel auf Paratoluidin das Diamidoditolylsulfid (Thiotoluidin) ist und dass dieses durch Elimination von 4 Wasserstoffatomen Dehydrothiotoluidin liefert. Da eines der Stickstoffatome nitrilartigen Charakter besitzt, während sich das andere in Form von Amid vorfindet, so geht daraus hervor, dass von den 4 austretenden Wasserstoffatomen 2 aus der Amidogruppe herstammen müssen und die andern 2 aus einer Methylgruppe oder aus einem Benzolkern. Die letztere Annahme hat wenig Wahrscheinlichkeit für sich und wird durch die Thatsache widerlegt, dass die Base die Fähigkeit besitzt, sich mit Wasserstoff oder Brom zu vereinigen und daher eine ungesättigte doppelte Bindung enthalten muss. Wir sind in Folge dessen zu der Annahme gezwungen, dass die Condensation unter Austritt von 4 Wasserstoffatomen aus einer Amido-

gruppe und einer Methylgruppe stattgefunden hat. Die einzige Formel, welche diesen Bedingungen Rechnung trägt, ist die folgende:

und ich bin daher der Ansicht, dass sie die Constitution der Verbindung darstellt.

Primulinbase.

Gattermann nimmt an, dass diese Verbindung, welche sich gleichzeitig mit Dehydrothiotoluidin bildet, von diesem letzteren sich ableitet durch Ersatz zweier Wasserstoffatome durch Schwefel. Meine Versuche über die Constitution dieser Base sind noch nicht genügend vollständig, um mich in den Stand zu setzen, irgend welche definitiven Ansichten in Betreff ihrer Constitution auszusprechen, ich will mich daher gegenwärtig damit begnügen, zu constatiren, dass eine Reihe von Betrachtungen und insbesondere die alkalimetrische Titration der Monosulfosäure deutlich zeigen, dass das Primulin mindestens 28 Kohlenstoffatome im Molekül enthält.

Zum Schluss spreche ich Hrn. F. Evershed für seine Hülfe bei dieser Arbeit meinen besten Dank aus.

Atlas Works, Hackney Wick, London.

---

193. O. Pohl: Ueber die Einwirkung der Säurechloride auf Arsentrioxyd.

(Eingegangen am 29. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. v. Dechend.)

Auf Anregung von Dr. Rayman, welcher seiner Zeit eine Arbeit über die Wechselwirkung des Arsentrisulfids mit Benzoylchlorid veröffentlichte, stellte ich Versuche an, ob auch das Arsentrioxyd auf Acetyl- und Benzoylchlorid reagirt und in welcher Weise.

Das Arsentrioxyd löst sich im Acetylchlorid beim Erwärmen auf. In dem bei 130—135° übergegangenen Antheile ist das Verhältniss As : Cl = 1 : 3.6; daraus folgt, dass in jener Fraction, wenigstens zum Theil, eine Verbindung von Arsenchlorür mit Acetylchlorid vorhanden war, analog jenen Verbindungen, die Casselmann[1]) und

[1]) Casselmann, Ann Chem Pharm. 98, 235.

Bertrand[1]) beschrieben haben, und dass wirklich eine Reaction erfolgte, wahrscheinlich nach der Formel:

$$As_2O_3 + 3\,C_2H_3OCl = AsCl_3 + (C_2H_3O)_3O_3As.$$

Die letztere Verbindung konnte aber nicht isolirt werden, weil bei dem weiteren Erhitzen, behufs vollständiger Verjagung des Arsenchlorürs, eine heftige Zersetzung unter Arsenabscheidung stattfand. Der ganze über 135° siedende Antheil wurde nun mit Wasser zersetzt. Die Titration der gebildeten Säuren ergab aber nicht übereinstimmende Zahlen. Etwas besser liess sich die Reaction mit Benzoylchlorid verfolgen.

Beim Erhitzen von Arsentrioxyd mit Benzoylchlorid in der mit Vorlage verbundenen Retorte ging zuerst etwas Arsenchlorür über, dann folgte eine sich schon im Retortenhalse zu einer gelblich weissen, festen, krystallinischen Masse verdichtende Flüssigkeit, die sich aber als äusserst unbeständig erwies.

Die Reaction konnte auf zweierlei Weise vor sich gegangen sein:

I. $As_2O_3 + 3\,C_6H_5COCl = AsCl_3 + AsO_3(C_6H_5CO)_3$;

II. $As_2O_3 + 6\,C_6H_5COCl = 2\,AsCl_3 + 3(C_6H_5CO)_2O$.

Das Anhydrid der Benzoësäure wurde jedoch nicht nachgewiesen, es verlief die Reaction also wahrscheinlich nach der ersten Gleichung. Die weiteren Versuche wurden in zugeschmolzenen Röhren ausgeführt.

Je 4.6 g Arsentrioxyd und 10 g Benzoylchlorid wurden durch zwei Stunden bei etwa 200° erhitzt. Es resultirte eine syrupartige Flüssigkeit, aus welcher sich nach einigen Tagen reichliche Mengen von aus feinen Nadeln bestehenden Krystallhäufchen abschieden. Dieselben wurden so rasch und so vollständig als möglich von der sie durchtränkenden dickflüssigen Mutterlauge durch Pressen zwischen Filtrirpapier befreit und eine gewogene Menge derselben mit Wasser zersetzt.

0.6968 g der Substanz gab 0.4967 g Benzoësäure (= 0.4275 Benzoyl), 0.074 g Chlor und 0.1778 g Arsentrioxyd (= 0.1343 Arsen); aus der Differenz entfällt 0.0609 g auf Sauerstoff.

Rechnet man nun auf die verschiedenste Weise nach diesen Resultaten, so kommt man zu dem Schlusse, dass Arsenchlorür mit Benzoylchlorid vielleicht als eine Verbindung vorhanden war, ähnlich jener, die Bertrand l. c. mit Titanchlorid beschrieb.

0.0741 g Chlor
0.0547 g Benzoyl } bilden 0.1680 g der Verbindung $AsCl_3 . C_6H_5COCl$.
0.0391 g Arsen

[1]) Bertrand, Bull. sc. Paris 33, 603; 34, 631.

Die zurückbleibenden Mengen

		in pCt.	das Verhältniss also
0.3727	Benzoyl	70.5	0.7 oder 3
0.0952	Arsen	18 0	0.24 » 1
0.0609	Sauerstoff	11.5	0.72 » 3
0.5288			

entsprechen so genau, als es bei einer so hygroskopischen Substanz möglich ist, der Zusammensetzung $AsO_3(C_6H_5CO)_3$.

Bei einem weiteren Versuche wurden die genauen Mengen (3.736) Arsentrioxyd und (7.95) Benzoylchlorid in zugeschmolzenen Röhren 2 Stunden bei 210° erhitzt, die nach 2 Tagen aus der syrupösen Flüssigkeit ausgeschiedenen Krystalle wieder möglichst von der Mutterlauge befreit und mit warmem Wasser zersetzt.

0.7724 g der Krystalle gaben 0.5335 g Benzoësäure (= 4591 g Benzoyl), 0.1634 g Arsen und 0.0767 g Chlor.

Durch Berechnung wurde gefunden, dass nun blos Arsenchlorür vorhanden sein konnte, welches mit denselben vielleicht in einer Verbindung vorhanden war [1]).

0.0767 g Chlor erfordern 0.0540 g Arsen zur Bildung von 0.1307 g Arsenchlorür.

Es verbleibt also für die Zusammensetzung der Krystalle 0.1094 g Arsen, 0.4591 g Benzoyl und aus der Differenz 0.0732 g Sauerstoff in 0.6417 g der Substanz.

	Gefunden	Ber. für $(C_6H_5CO)_3O_3As$
As	17.04	17.12 pCt.
C_6H_5CO	71.54	71.91 »
O	11.40	10.95 »

Der Schmelzpunkt der Krystalle wurde annähernd bei 75° gefunden; sie zerfallen leicht durch Feuchtigkeit der Luft in Arsentrioxyd und Benzoësäure. Die Reaction des Arsentrioxyds mit Benzoylchlorid verläuft also ähnlich jener des Arsentrisulfids mit Benzoylchlorid, nur ist die Schwefelverbindung viel beständiger, denn nach der oben erwähnten Arbeit wird $(C_6H_5CO)_3S_3As$ in der Kälte nicht einmal durch Ammoniak zersetzt.

Laboratorium für organ. Chemie der Böhmischen technischen Hochschule in Prag.

[1]) J. M. Craft's Bull. sc. Paris XIV, 103: $AsCl_3$ und $AsBr_3$ verbindet sich mit dem Aethyl- und Methylester der arsenigen Säure.

194. K. R. Johnsson: Ueber einige Phosphate von mehrwerthigen Metallen.

(Eingegangen am 29. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. v. Dechend.)

Die sogenannten Madrell'schen Salze, die durch Auflösen von schwefelsauren oder salpetersauren Oxyden in Metaphosphorsäure dargestellt werden, sieht man wohl im Allgemeinen für neutrale Metaphosphate an, wenn auch diese Annahme nicht immer bestätigt wird. Verschiedene Untersuchungen sind über Verbindungen ausgeführt, die auf diese oder ähnliche Weise dargestellt worden sind, und die Folgenden sind am wichtigsten:

Madrell[1]), der Entdecker dieser Salze, beobachtete zuerst, dass unlösliche, neutrale Metaphosphorsäuresalze gebildet werden, wenn man wasserfreie schwefelsaure oder salpetersaure Salze bei 316° C in Phosphorsäure auflöst. Diese Behauptung zu bestätigen, analysirte er viele auf diese Weise erhaltene phosphorsaure Salze.

Fleitmann[2]) benutzte eine etwas abgeänderte Methode. Er löste statt des schwefelsauren oder salpetersauren Salzes amorphes Phosphat, das er durch Präcipitation erhalten hatte, in Phosphorsäure auf und liess das Salz sich ausscheiden.

Hautefeuille und Margottet[3]) benutzten theils das Verfahren Fleitmann's, theils eine Abänderung der Madrell'schen Methode sie lösten nämlich die Oxyde in Phosphorsäure mit oder ohne Zusatz von Silberphosphat. Das orthophosphorsaure Silberoxyd wurde zugesetzt, damit die Pposphorsäure flüssiger wäre, wodurch die Krystallisation erleichtert wurde. Die so gebildeten Producte waren indessen oft Doppelsalze.

Cleve[4]) wendete die Madrell'sche Methode auf mehrere Erden an.

Phosphate sind überdies nach anderen Methoden dargestellt worden, welche den vorliegenden Aufsatz nicht näher betreffen. Die Resultate der genannten Untersuchungen werden weiterhin besprochen werden; im Voraus können wir indessen erwähnen, Hautefeuille und Margottet haben auch pyrophosphorsaure Oxyde erhalten, Cleve anhydrosaure Salze ($3R_2O_3 . 5P_2O_5$, R = Sm, oder Di).

Die folgende Untersuchung beabsichtigt einen Beitrag zur Kenntniss der Zusammensetzung der sogenannten Madrell'schen Salze zu liefern.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 61, 53.

[2]) Pogg. Ann. 78, 233 und 338.

[3]) Compt. rend. 96, 349.

[4]) Contributions to the knowledge of samarium, S. 29 und New researches on the Compounds of didymium, S. 19. Nova Acta Soc. Ups. 1885.

Damit die Salze völlig vergleichbar würden, sind sie alle nach der Madrell'schen Methode dargestellt worden.

Die Phosphorsäure wurde durch Auflösung von Phosphorsäureanhydrid in Wasser bereitet. Die Säure wurde in einer Platinschale so lange erhitzt, als Gasblasen von Wasserdampf entwichen, und ferner bis zum beginnenden Rothglühen der Schale. Danach wurde wasserfreies schwefelsaures Salz zugesetzt, so lange als es leicht gelöst wurde. Kein schwefelsaures Salz durfte unaufgelöst bleiben. Dann wurde erhitzt, bis die Schwefelsäure vollständig entwichen war und die Hitze erst bei anfangender Krystallisation allmählich geschwächt und endlich die Flamme ausgelöscht, worauf die Krystallisation stattfand. Die Phosphorsäure wurde durch mehrmaliges Decantiren mit Wasser ausgezogen.

Folgende Salze wurden auf diese Weise dargestellt:

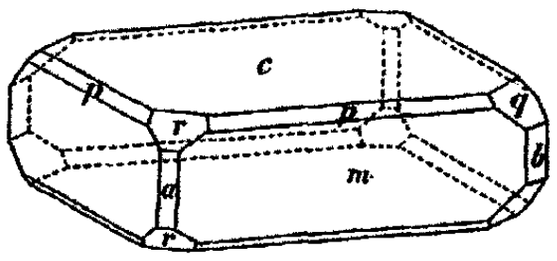
Anhydrosaures Lanthanmetaphosphat, $La_2O_3 . 5P_2O_5$.

Schwefelsaures Lanthanoxyd wird leicht von Metaphosphorsäure aufgelöst, und nachdem die Schwefelsäure entwichen ist, scheiden sich deutliche Krystalle vom Phosphat leicht aus. Die Krystalle bilden messbare wasserhelle Tafeln, welche von Hrn. C. Morton krystallographisch untersucht sind.

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$a : b : c = 1.44604 : 1 : 0.95897$

$\beta = 89^0\ 28'\ 20''$



Combinationen:

$c = 0P (001)$; $m = \infty P (110)$; $q = \breve{P}\infty (011)$;
$r = -\frac{7}{5}\breve{P}\infty (705)?$; $r' = +\frac{7}{5}\breve{P}\infty (70\bar{5})?$;
$a = \infty\breve{P}\infty (100)$; $b = \infty\breve{P}\infty (010)$; $p = \pm P (111)$.

Specifisches Gewicht 3.214.
Molecularvolum 322.

Anhydrosaures Cerometaphosphat, $Ce_2O_3 . 5P_2O_5$.

Schwefelsaures Cersesquioxyd zeigt zu Metaphosphorsäure dasselbe Verhalten wie schwefelsaures Lanthanoxyd, und die Krystalle des Phosphorsäuresalzes sind ebenfalls mikroskopisch und durchsichtig.

Die Krystallflächen aber waren nicht völlig ebene und die Krystalle nicht messbar.

Specif. Gewicht: 3.272
Molecularvolum: 317.

Beide Salze sind völlig unlöslich in Säuren, selbst in concentrirten, und schmelzen nicht in der Löthrohrflamme. Sie sind ferner analog mit den früher gefundenen Salzen des Didymiums und Samariums. Diese vier anhydrosauren Metaphosphate sind dadurch charakterisirt, dass ihre specif. Gewichte wachsen, während die Molecularvolumina mit wachsenden Atomgewichten der Metalle abnehmen, wie folgendes Schema anzeigt:

At.-Gew.	Specif. Gew.	Mol.-Vol.
La 139	3.214	322
Ce 140	3.272	317
Di 142	3.345	312
Sm 150	3.487	303

Diese Salze sind einzig in ihrer Art und dadurch sehr bemerkenswerth.

Uranphosphat, $UO_3 . 2 P_2O_5$.

Uranylsulfat wird mit gelber Farbe von Metaphosphorsäure gelöst; während des Entweichens der Schwefelsäure geht aber die gelbe Farbe in grün über und das Salz scheidet sich erst nach starker Sättigung mit dem schwefelsauren Salze ab.

Die Krystalle sind mikroskopische, rechteckige Tafeln von grüner Farbe. Das Salz verhält sich zu Säuren und der Löthrohrflamme ganz ähnlich wie die vorigen.

Specif. Gewicht: 3.818
Molecularvolum: 149.

Wenn diese Verbindung ein Uranylsalz ist, so ist die entsprechende Säure $H_2P_4O_{11}$.

Ferrimetaphosphat, $Fe_2O_3 . 3 P_2O_5$.

Specif. Gewicht: 3.020
Molecularvolum: 194.

Chrommetaphosphat, $Cr_2O_3 . 3 P_2O_5$.

Specif. Gewicht: 2.974
Molecularvolum: 195.

Aluminiummetaphosphat, $Al_2O_3 . 3 P_2O_5$.

Specif. Gewicht: 2.779
Molecularvolum: 190.

Diese drei Verbindungen sind neutrale Metaphosphorsäuresalze, wie die Madrell'sche Behauptung angiebt. Sie verhalten sich zu Säuren und der Löthrohrflamme wie die vorigen. Das Ferrisalz ist jedoch etwas löslich in concentrirter Schwefelsäure. Das Salz des Chromoxydes ist grün, die andern weiss.

Yttriumpyrophosphat, $2Y_2O_3 . 3P_2O_5$.

Schwefelsaure Yttererde giebt mit Metaphosphorsäure als Rückstand Pyrophosphat.

Das Salz scheidet sich aus der Phosphorsäure erst nach langer Zeit und starker Erhitzung ab.

Weisses Pulver, aus mikroskopischen, sechsseitigen Krystalltafeln zusammengesetzt; in Säuren unlöslich, vor der Löthrohrflamme nicht schmelzbar.

Specif. Gewicht: 3.059
Molecularvolum: 288.

Thoriummetaphosphat, $ThO_2 . 2P_2O_5$.

Die schwefelsaure Thorerde wird ein wenig schwer in Metaphosphorsäure aufgelöst. Neutrales Thoriummetaphosphat krystallisirt dagegen leicht aus. Das Salz ist ein weisses Pulver, welches durch das Mikroskop rechteckige Krystalltafeln zeigt, verhält sich zu Säuren und der Löthrohrflamme wie das Yttriumpyrophosphat.

Specif. Gewicht: 3.922
Molecularvolum: 140.

Der Versuch, ein Zirkoniumsalz nach derselben Methode zu erhalten, fiel ungünstig aus, weil die Zirkonerde in Metaphosphorsäure unlöslich ist. Hautefeuille und Margottet geben an[1]), dass die Zirkonerde von 2 bis 5 pCt. in Orthophosphorsäure gelöst werde; von dem Verhalten der nämlichen Erde zur Metaphosphorsäure wird von ihnen nichts angegeben; wahrscheinlich, weil Versuche in dieser Richtung auch für sie misslich ausgefallen sind; deswegen haben sie wohl auch zur Darstellung der Phosphate der Zirkonerde sowohl als des Titanoxydes und Zinnoxydes die Orthophosphorsäure angewandt. Die auf diese Weise erhaltenen Producte sind indessen pyrophosphorsaure Salze. Dieselben Verfasser haben auch Kieselsäure in Metaphosphorsäure bei 700° bis 800° gelöst; sie erhielten aber dann auch pyrophosphorsaures Salz, $SiO_2 . P_2O_5$.

Das Resultat der Untersuchung ist in folgender Tabelle zusammengestellt:

$H_3O_3P_5O_{11}$	$H_2O_2P_4O_9$	$HO . PO_2$	$H_4O_4P_2O_3$
La_2O_3	UO_3	Fe_2O_3	Y_2O_3
Ce_2O_3	—	Cr_2O_3	SiO_2
Di_2O_3	—	Al_2O_3	—
Sm_2O_3	—	ThO_2	—

[1]) Compt. rend. **102**, 1017—1019.

Die in jeder Columne stehenden Oxyde bilden mit Metaphosphorsäure Phosphorsäuresalze, deren Zusammensetzung von der oben stehenden Formel der entsprechenden Säure angegeben wird.

Upsala, Universitäts-Laboratorium.

---

195. Richard Anschütz: Ueber die Raoult'sche Methode der Moleculargewichtsbestimmung in ihrer Anwendung zur Entscheidung zwischen Isomerie und Polymerie.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 29. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. von Dechend.)

In der Einleitung zu einer kürzlich veröffentlichten Abhandlung[1]) von K. Auwers und Victor Meyer: »Weitere Untersuchungen über die Isomerie der Benzildioxime« finden sich einige theilweise gegen mich persönlich gerichtete Bemerkungen, von denen ich eine für zweckmässig halte, genauer zu erörtern.

Zunächst theilt Victor Meyer mit, dass ihm bei seiner Erklärung der Benzildioximisomerie von verschiedenen Seiten Zustimmung zu Theil geworden sei. Dann fährt er weiter fort: »Aber auch an Opposition hat es nicht gefehlt, die sich freilich weniger in wissenschaftlich begründetem Widerspruche als in einem gewissen zähen Widerstreben, das gewonnene Neue anzuerkennen äusserte.« Da ich im nächsten Satz als einer der Träger der Opposition namentlich aufgeführt bin, dem hier der Vorwurf gemacht wird, dass sein Widerspruch wissenschaftlich nicht begründet sei, so will ich im Nachfolgenden zeigen, dass dieser Vorwurf mir gegenüber der Berechtigung entbehrt.

Wenn es sich um die Erklärung der Ursachen der Isomerie zweier oder mehr Substanzen von gleicher procentischer Zusammensetzung handelt, so besteht der erste Theil der Aufgabe des Chemikers darin, wo möglich den Beweis zu liefern, dass die betreffenden Substanzen das gleiche Moleculargewicht haben.

Daran schliesst sich der zweite Theil der Aufgabe: zu ermitteln, wie die isomeren Substanzen constituirt sind. Die Lösung dieses Theiles der Gesammtaufgabe wird bei den organischen Substanzen, um mich im Vorübergehen eines Victor Meyer'schen Ausdruckes

---

[1]) Diese Berichte XXI, 3510.

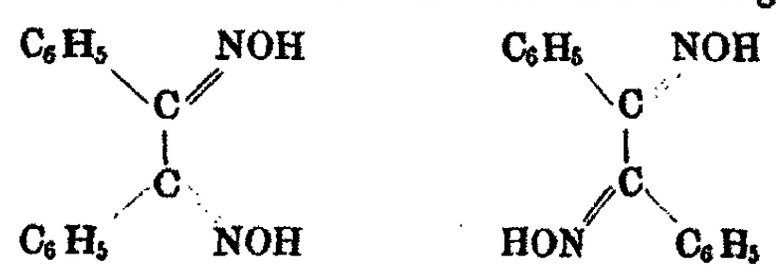
zu bedienen, auf Grund der »üblichen vier Valenzstriche« unternommen, d. h. auf Grund der Valenztheorie von Aug. Kekulé.

Die Kekulé'sche Valenztheorie bildet auch die Grundlage, auf der sich die Theorie von van't Hoff-Le Bel und J. Wislicenus über die räumliche Lagerung der Atome aufbaut.

Von dem Resultat der chemischen Untersuchung hängt es alsdann ab, ob man sich, unter Voraussetzung der Gleichheit des Molecular-gewichts, mit structurchemischen Formeln begnügen kann, oder ob man zu einer stereochemischen Formulirung der in Frage stehenden Isomerieverhältnisse schreiten will.

Untersuchen wir nun, in wie weit Victor Meyer bei der Beantwortung der Frage nach der Ursache der Isomerie der Benzildioxime den ersten Theil seiner Aufgabe gelöst, d. h. den Nachweis erbracht hat, dass die Moleculargrösse der beiden Benzildioxime dieselbe ist. Wir lassen zunächst Victor Meyer selbst das Wort nehmen. Derselbe spricht sich in seiner Abhandlung[1]): »Ueber die Raoult'sche Methode der Moleculargewichtsbestimmung«, nach einer Bemerkung über die »unzweifelhaft gleiche Structur (im Sinne der bisherigen Theorie)« der beiden Benzildioxime folgendermaassen aus: »Da diesem Ergebnisse insofern eine ungewöhnliche Tragweite zukommt, als es zu einer Modification der van't Hoff-Wislicenus-schen Theorie zwingt, so musste uns natürlich daran gelegen sein, jeden möglichen Einwand, der etwa gegen die oben aufgestellten Structurformeln erhoben werden konnte, zu prüfen.

Diese stereochemischen Structurformeln sind die folgenden:



Ein solcher (Einwand) blieb, da die Verbindungen nicht flüchtig sind, trotz unsrer zahlreichen, rein chemischen Versuche, die die Structurgleichheit beweisen, immer noch in der Annahme möglich, dass die Verbindungen polymer seien« u. s. w. »Wir mussten daher den höchsten Werth darauf legen, die Moleculargrössen der untersuchten Verbindungen festzustellen, und unser Augenmerk richtete sich daher auf die 1883 und in den folgenden Jahren von Raoult veröffentlichte Methode« u. s. w. Hierauf folgt die Mittheilung der Resultate, die K. Auwers bei der Bestimmung des Moleculargewichts von Naphtalin, Pikrinsäure, Acetanilid, Benzil und den Acetylverbindungen der isomeren Benzildioxime nach der Raoult'schen Methode erhalten hatte. Für

[1]) Diese Berichte XXI, 537.

alle genannten Substanzen auch für die beiden isomeren Benzildioxime hatten die Versuche recht gut auf die einfachen Formeln stimmende Werthe ergeben. Victor Meyer zog aus diesen Resultaten den folgenden Schluss:

»Die Identität der Moleculargrösse beider Verbindungen konnte somit sicher erwiesen werden.«

Ich fasse das Gesagte zusammen:

1. Victor Meyer legte den »höchsten Werth« darauf, die Moleculargrösse der beiden isomeren Benzildioxime festzustellen.

2. Er hielt dazu die Raoult'sche Methode für geeignet.

3. Er hielt den Nachweis der Identität der Moleculargrösse für erbracht, da die Raoult'sche Methode für beide Benzildioxime die gleichen auf die einfache Formel stimmenden Werthe ergab.

Die Beweisführung hatte nur eine schwache Stelle. Zu meinem Befremden war unter den zur Prüfung der Brauchbarkeit der Raoult-schen Methode angewendeten Substanzen: Naphtalin, Pikrinsäure, Acetanilid und Benzil keine organische Verbindung, deren Molekül man einen besonderen Grund hat im festen Aggregatzustand als aus zwei oder mehr einfacheren Molekülen zusammengesetzt anzusehen. Als die ersten Mittheilungen von Victor Meyer über die Benzildioxime erschienen, hatte ich gerade aus äquimolecularen Mengen der beiden monosymmetrischen, bei 103° schmelzenden Dimethyläther der Diacetyllinks- und der Diacetylrechtsweinsäure den bei 86° schmelzenden, rhombischen Diacetyltraubensäuredimethyläther synthetisch dargestellt. Ich beschloss sofort die Raoult'sche Methode auf diese Substanzen anzuwenden und so die Beobachtungen von Auwers durch die Bestimmung des Moleculargewichts des Diacetyltraubensäuredimethyläthers, eines unzweifelhaft polymeren Körpers, zu ergänzen.

Die von meinem Collegen Hrn. Dr. Pulfrich auf meine Bitte ausgeführten Bestimmungen zeigten, dass der Diacetyltraubensäuredimethyläther nach der Raoult'schen Methode auf die einfache, statt auf die doppelte Formel stimmende Werthe ergab. Offen gestanden kam mir dieses Resultat unerwartet, aber es liess nicht im Zweifel darüber, dass uns die Raoult'sche Methode bei der Entscheidung ob Isomerie oder Polymerie möglicherweise im Stich lässt.

Nach den oben mitgetheilten Aeusserungen von Victor Meyer hielt derselbe die Annahme einer Polymerie bei den Benzildioximen vor der Bestimmung der Moleculargewichte ihrer Acetylverbindungen nach der Methode von Raoult nicht für ausgeschlossen. Sobald folglich gefunden wurde, dass die Raoult'sche Methode bei einer polymeren Substanz, wie dem Diacetyltraubensäuredimethyläther auf das einfache Moleculargewicht stimmende Werthe ergab, war die Unsicherheit der ersten Grundlage für Victor Meyer's Benzildioximbetrachtungen erwiesen.

Neuerdings haben Victor Meyer und K. Auwers[1]) bei der Weiterführung ihrer wichtigen Untersuchungen ein drittes, das γ-Benzildioxim entdeckt und gezeigt, dass die Acetylverbindung auch dieses Dioxims, nach Raoult's Methode geprüft, auf das einfache Molecular-gewicht stimmende Werthe ergab. Die beiden Forscher knüpfen an die Mittheilung dieses Resultates die Bemerkung: »Die gefundenen Werthe weisen deutlich auf das einfache Molecular-gewicht hin und schliessen die Annahme einer Polymerie völlig aus.« Meiner Meinung nach sollte der Schluss dieses Satzes lauten: »und schliessen die Annahme einer Polymerie »»nicht«« völlig aus.«

In wie weit es Victor Meyer gelungen ist, den zweiten Theil seiner Aufgabe zu lösen, also den Nachweis der Structurgleichheit der Benzildioxime zu erbringen, darüber habe ich mich früher nicht ausgesprochen und beabsichtige auch nicht es für den Augenblick zu thun. Aber wer wollte es, gegenüber den Erfahrungen von Beckmann, sowie von Behrend und Leuchs[2]) über die Neigung der Oxime zu intramolecularen Atomverschiebungen, dem ruhigen Beobachter verübeln, wenn er der Meinung ist, die Wissenschaft könne unter Umständen durch ein bischen Skepticismus mehr gefördert werden als durch »ein gut Theil Enthusiasmus.«

Man braucht sich deshalb noch nicht gerade ängstlich an das Veraltete zu klammern.

Bonn, den 27. März 1889.

---

196. Felix Klingemann: Ueber die Einwirkung von aromatischen Aminen auf Acetylcitronensäureanhydrid.

(Eingegangen am 4. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. v. Dechend.)

Schon vor einigen Jahren erhielt ich durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Citronensäure ein der Formel $C_8H_8O_7$ entsprechendes Anhydrid der Acetylcitronensäure, das ich zur Zeit in meiner Doctordissertation[3]) kurz beschrieben habe. Ich habe die Untersuchung dieses Körpers jetzt besonders deshalb wieder aufgenommen, weil er mir ein günstiges Ausgangsmaterial zur Darstellung der Anilide der

---

[1]) Diese Berichte XXII, 717.
[2]) Diese Berichte XXII, 617.
[3]) Bonn, 1887.

Citronensäure zu sein schien. Bekanntlich hat Anschütz[1]) durch Einwirkung von aromatischen Aminen auf die Anhydride der zweibasischen Säuren die entsprechenden substituirten Amidesäuren erhalten; im Einverständniss mit Hrn. Prof. Anschütz habe ich diese Reaction nunmehr auch auf das Acetylcitronensäureanhydrid ausgedehnt.

Einwirkung von Acetylchlorid auf Citronensäure.

Gepulverte und bei 100° getrocknete Citronensäure wird mit dem gleichen Gewichte von Acetylchlorid (d. h. mit ungefähr $2^1/_2$ Molekülen) übergossen. Die Reaction beginnt schon in der Kälte, wird aber zweckmässiger Weise von Anfang an durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt. Nachdem die Salzsäureentwicklung beendet ist, wird das flüssige Reactionsproduct in eine Schale gegossen und im Natronkalkexsiccator zum Erstarren gebracht. Das von Acetylchlorid und von Essigsäure befreite Product wird aus einem Gemisch von Chloroform und sehr wenig Aceton umkrystallisirt. Man erhält das Anhydrid so in farblosen, durchsichtigen, wohlausgebildeten Krystallen, die um so grösser, aber auch um so weniger flächenreich sind, je mehr Aceton in der Lösung vorhanden war.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 121°; erst bei bedeutend höherer Temperatur (ungefähr bei 160—170°) tritt Zersetzung ein.

Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

I. 0.1972 g gaben 0.3211 g Kohlensäure und 0.0687 g Wasser.

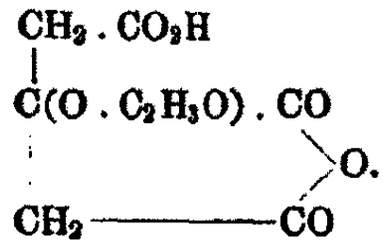
II. 0.2209 g gaben 0.3613 g Kohlensäure und 0.0745 g Wasser.

	Ber. für $C_8H_8O_7$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C_8	96	44.44	44.40	44.60	pCt.
H_8	8	3.70	3.87	3.74	»
O_7	112	51.85	—	—	»
	216	99.99			

Die Reaction hat also nach folgender Gleichung stattgefunden:

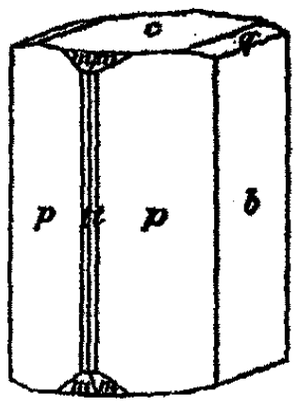
$$C_6H_8O_7 + 2C_2H_3OCl = C_8H_8O_7 + C_2H_4O_2 + 2HCl.$$

Dem Acetylcitronensäureanhydrid kommt wahrscheinlich die folgende Constitutionsformel zu:



[1]) Diese Berichte XX, 3214.

Hr. Tutton[1]), der die Güte hatte, diesen Körper krystallographisch zu untersuchen, theilt mir darüber folgendes mit:



Krystallsystem: rhombisch.

$a : b : c = 0.6856 : 1 : 1.0023.$

Beobachtete Formen:

$c = \{001\}\, o\,P,\ b = \{010\}\, \infty\breve{P}\infty,\ p = \{110\}\, \infty P,$

$t = \{210\}\, \infty\bar{P}2,\ m = \{212\}\, \bar{P}2,\ q = \{014\}\, {}^1/_4\breve{P}\infty.$

Es wurden folgende Winkel bestimmt:

	No.	Grenzen	Gemessen	Berechnet
$b : p = (010) : (110)$	24	54° 51′—56° 25′	55° 34′	—
$p : t = (110) : (210)$	1		15° 29′	15° 31′
$b : c = (010) : (001)$	10	89° 22′—90° 32′	90° 0′	—
$p : c = (110) : (001)$	8	88° 48′—90° 49′	90° 0′	—
$b : q = (010) : (014)$	6	75° 20′—75° 44′	75° 32′	75° 56′
$b : m = (010) : (212)$	3	74° 1′—75° 0′	74° 30′	74° 12′
$c : m = (001) : (212)$	8	56° 15′—57° 49′	57° 7′	—
$p : m = (110) : (212)$	5	35° 24′—36° 30′	36° 0′	36° 1′

$2Va = 71° 2'.$

Einwirkung von Anilin auf Acetylcitronensäureanhydrid.

Da bei der Einwirkung von Anilin auf Acetylcitronensäureanhydrid es von vornherein wahrscheinlich war, dass das Anilin in erster Linie die Acetylgruppe angreifen würde, ebenso wie das Phenylhydrazin die Acetylgruppe im Acetylcitronensäureäther als Acetylphenylhydrazin herausnimmt, so wurde die Reaction in der Weise angestellt, dass zwei Moleküle Anilin auf ein Molekül des Anhydrids einwirkten.

Die beiden Verbindungen wurden in Chloroformlösung am Rückflusskühler gekocht. Das Anhydrid geht allmählich in Lösung; nach ungefähr einer halben bis einer ganzen Stunde beginnt die Ausscheidung eines weissen krystallinischen Pulvers aus der kochenden Lösung. Wenn die Menge dieses Niederschlages nicht mehr zuzunehmen scheint, wird die Reaction unterbrochen. Das nach dem Erkalten abfiltrirte und mit Chloroform gewaschene Product wird mit einer ziemlich concentrirten Natriumcarbonatlösung digerirt. Fast die gesammte Menge geht in Lösung. Aus der filtrirten Lösung fällt Salzsäure die neue Säure als bald erstarrendes Oel. Durch wiederholtes Umkrystallisiren

[1]) Hr. Tutton wird seine Beobachtungen ausführlicher in Groth's Zeitschrift für Krystallographie mittheilen.

aus Alkohol erhält man die Säure als aus weissen Nädelchen bestehende Krystallkruste. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 184°.

Die Analyse der Verbindung ergab folgende Resultate:

I. 0.2241 g gaben 0.5194 g Kohlensäure und 0.1080 g Wasser.

II. 0.2028 g gaben 0.4708 g Kohlensäure und 0.0990 g Wasser.

III. 0.1027 g, mit Kupferoxyd im Vacuum verbrannt, gaben 13.50 ccm eines Gemisches von Stickstoff und Stickoxyd, welches bei 18° unter einem Barometerdruck von 409 mm trocken gemessen wurde. Nach Absorption des Stickoxyds hinterblieben 13.50 ccm trockenen Stickstoffs bei 18.5° unter einem Barometerdruck von 393 mm.

IV. 0.1324 g, mit Kupferoxyd im Vacuum verbrannt, gaben 13.50 ccm eines Gemisches von Stickstoff und Stickoxyd, welches bei 19° unter einem Barometerdruck von 528 mm trocken gemessen wurde. Nach Absorption des Stickoxyds hinterblieben 13.50 ccm trockenen Stickstoffs bei 19° unter einem Barometerdruck von 508 mm.

	Ber. für $C_{20}H_{20}N_2O_6$		Ber. für $C_{18}H_{18}N_2O_5$		Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C_{20}	240	62.50	C_{18}	216	63.16	63.21	63.31	—	— pCt.
H_{20}	20	5.21	H_{18}	18	5.26	5.35	5.42	—	— »
N_2	28	7.29	N_2	28	8.19	—	—	8.16	8.15 »
O_6	96	25.00	O_5	80	23.39	—	—	—	— »
	384	100.00		242	100.00				

Diese Zahlen zeigen unzweifelhaft, dass man es hier mit einem Körper $C_{18}H_{18}N_2O_5$, also mit einem Dianilid der Citronensäure, $C_3H_5O\begin{cases}CO_2H\\(CONHC_6H_5)_2\end{cases}$, zu thun hat, und dass die Reaction nach folgender Gleichung verlaufen ist:

$$C_8H_8O_7 + 3C_6H_5.NH_2 = C_3H_5O\begin{cases}CO_2H\\(CO.C_6H_5.NH)_2\end{cases} + CH_3.CO.NHC_6H_5 + H_2O.$$

Auffallend ist es, dass dies Dianilid von dem von Pebal[1]) durch Erhitzen von Citronensäure und Anilin erhaltenen Dianilid verschieden ist, denn, während Pebal's Dianilid bei 153° schmilzt, schmilzt das meinige erst bei 184°. Diese Verschiedenheit wiederholt sich, wie ich gleich hier vorausschicken will, auch bei den Di-*p*-Toluididen. Ob diese Isomerie durch verschiedene Vertheilung der Anilinreste an die Carboxylgruppen veranlasst ist, werden hoffentlich weitere Untersuchungen ergeben.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 83, 89.

Einwirkung von *p*-Toluidin auf Aetylcitronensäureanhydrid.

Der Versuch wurde in derselben Weise, wie der eben beschriebene angestellt. Es zeigte sich, dass auch hier ein Ditoluidid der Citronensäure entsteht, welches von dem von Gill[1]) auf directem Wege erhaltenen verschieden ist. Gill giebt für sein Ditoluidid den Schmelzpunkt 161°; das von mir erhaltene Product schmilzt bei 189°. Es krystallisirt aus Alkohol in kleinen, dem Dianilid äusserst ähnlichen Nädelchen. In Wasser ist es unlöslich, ebenso in Benzol.

Die Analyse führte zur Formel $C_{20}H_{22}N_2O_5$.

I. 0.2483 g gaben 0.5878 g Kohlensäure und 0.1316 g Wasser.

II. 0.2695 g gaben 0.6376 g Kohlensäure und 0.1444 g Wasser.

III. 0.1467 g mit Kupferoxyd im Vacuum verbrannt, gaben 13.50 ccm eines Gemisches von Stickstoff und Stickoxyd, welches bei 19° unter einem Barometerdruck von 554 mm trocken gemessen wurde. Nach Absorption des Stickoxyds hinterblieben 13.50 ccm trockenen Stickstoffs bei 19.5° unter einem Barometerdruck von 530 mm.

IV. 0.1598 g mit Kohlenoxyd im Vacuum verbrannt, gaben 13.50 ccm eines Gemisches von Stickstoff und Stickoxyd, welches bei 15.5° unter einem Barometerdruck von 587 mm trocken gemessen wurde. Nach Absorption des Stickoxyds hinterblieben 13.50 ccm trockenen Stickstoffs bei 15.5° unter einem Barometerdruck von 570 mm.

V. 0.1317 g mit Kupferoxyd im Vacuum verbrannt, gaben 13.50 ccm eines Gemisches von Stickstoff und Stickoxyd, das bei 20.5° unter einem Barometerdruck von 493 mm trocken gemessen wurde. Nach Absorption des Stickoxyds hinterblieben 13.50 ccm trockenen Stickstoffs bei 21° unter einem Barometerdruck von 480 mm.

Ber. für $C_{22}H_{24}N_2O_6$			Ber. für $C_{20}H_{22}N_2O_5$			Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	
C_{22}	264	64.08	C_{20}	240	64.86	64.56	64.52	—	—	—	pCt.
H_{24}	24	5.82	H_{22}	22	5.95	5.88	5.95	—	—	—	»
N_2	28	6.80	N_2	28	7.57	—	—	7.69	7.64	7.65	»
O_6	96	23.30	O_5	80	21.62	—	—	—	—	—	»
	412	100.00		370	100.00						

Auch wenn das Verhältniss zwischen *p*-Toluidin und dem Anhydrid geändert wurde, entstand als Hauptproduct immer das Di-*p*-Toluidid. Die in geringer Menge auftretenden Nebenproducte habe ich zur Zeit noch nicht untersucht.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

South-Kensington, 1. April 1889. Normal School of Science.

[1]) Diese Berichte XIX, 2352.

197. H. Wichelhaus: Zur Kenntniss der Diamidobenzophenone.

[Aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Das Diamidobenzophenon, welches ich aus *p*-Rosanilin erhielt [1]), sollte nach dieser Entstehungsweise mit dem *α*-Diamidobenzophenon von Städel und Sauer [2]) identisch sein, wie inzwischen G. Schultz [3]) hervorgehoben hat.

In der That stimmen die Eigenschaften der beiden Körper fast alle überein; besonders bilden beide in Form der salzsauren Salze ganz auffallende Krystallisationen von »grofsen, dicken Tafeln«, wie Städel und Sauer zuerst beobachteten. Die einzige Verschiedenheit liegt in den Schmelzpunkten (172 und 237°). Diese aber ist so gross, dass man zunächst nur an ein ähnliches Verhältniss denken kann, wie es bei dem Benzophenon selbst vorliegt, welches bekanntlich dimorph ist, und zwar Krystalle mit den Schmelzpunkten 27 und 49° liefert.

Um dies näher festzustellen, wurde das *α*-Diamidobenzophenon nach Städel und Sauer von Neuem dargestellt: Diphenylmethan lieferte, wie angegeben, ein Dinitrodiphenylmethan vom Schmelzpunkte 183° und dieses bei Oxydation ein Dinitrobenzophenon vom Schmelzpunkte 189°, welches nun durch Zinnchlorür und Salzsäure unter Einhaltung der nach der Gleichung berechneten Mengenverhältnisse reducirt wurde.

Zu meiner Ueberraschung ergab sich, dass dieser, allem Anscheine nach nur ein einziges Product liefernde Vorgang zu einem Diamidobenzophenon vom Schmelzpunkte 237° führt.

Da dies der Schmelzpunkt des Spaltungsproductes aus *p*-Rosanilin ist, so bleibt nur die Annahme übrig, dass sich bei den Angaben der HHrn. Städel und Sauer eine unrichtige Zahl eingeschlichen hat.

Was die Spaltung des Rosanilins betrifft, so wurde neuerdings bemerkt, dass dabei als flüchtige Base auch Anilin entstand, grossen Theils in dem Wasser gelöst, welches zum Uebertreiben benutzt war. Jedoch ist es nicht gelungen, dementsprechend ein Methyldiamidobenzophenon als zweites Spaltungsproduct mit Sicherheit zu kennzeichnen.

Zum Verhalten des *α*-Diamidobenzophenons ist noch Folgendes nachzutragen.

Die Reduction zu Hydrol gelingt am besten, wenn man in absolutem Alkohol löst und allmählich etwas mehr als die berechnete

---

[1]) Diese Berichte XIX, 110.

[2]) ibid. XI, 1747.

[3]) Chemie des Steinkohlentheers I, 685.

Menge Natriumamalgam einträgt. Die hellgelbe Lösung wird nach und nach vollkommen farblos. Das Hydrol ist ein weisses, schwach krystallinisches Pulver, welches bei 98° schmilzt und in neutralen Lösungsmitteln schwer löslich ist, aber von Säuren leicht aufgenommen wird.

Sowohl das α-Diamidobenzophenon, als das Hydrol und die Sulfosäuren bilden Tetrazofarbstoffe, welche, wie bereits angegeben wurde [1]), hauptsächlich für Baumwollfärberei geeignet sind.

Der gelbe, aus α-Diamidobenzophenon und Resorcin darzustellende Farbstoff wurde durch eine Stickstoffbestimmung näher gekennzeichnet. Die Bestimmung ergab 12.49 pCt. Stickstoff, während die Formel $CO(C_6H_4 . N_2)_2 . [C_6H_3 . (OH)_2]_2$ 12.33 pCt. Stickstoff verlangt.

Der aus α-Naphtol und α-Diamidobenzophenon entstehende Farbstoff ist dadurch ausgezeichnet, dass er leicht krystallinisch erhalten wird, und zwar sind die Krystalle glänzend grün, während der Farbeton auf der Faser rothbraun erscheint.

---

198. K. Jahn: Ueber synthetische Bildung von Formaldehyd.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 8. April.)

Die schöne Arbeit O. Loew's über die Bildung von Zucker durch Condensation des Formaldehyds erweckte in mir den Gedanken, ob es nicht möglich wäre, aus Heizgas Formaldehyd darzustellen. Bei meiner Arbeit über die gasometrische Bestimmung des Hydrogens durch Palladium [2]) beobachtete ich in Gegenwart von Kohlenoxyd eine Störung der Occlusion des Hydrogens, deren wahrscheinliche Ursache die Bildung von Formaldehyd ist.

Ich wiederholte nun diese Versuche unter veränderten Bedingungen, indem ich Kohlenoxyd und Wasserstoff über Palladiumschwamm und dann durch einen mit Wasser gefüllten Kaliapparat leitete. Zwei Liter des Gasgemisches, von dem übrigens nur wenig condensirt wurde, verliehen dem Wasser schwachen Aldehydgeruch, und gab dasselbe die Silberspiegelreaction der Aldehyde ganz deutlich.

Ich möchte mir die Untersuchung der Wirkung anderer Metalle, Metalloxyde etc. in dieser Richtung vorbehalten.

Kronstadt, März 1889.

---

[1]) cf. Deutsches Reichspatent No. 39958, 1886.

[2]) Veqztani Lapok III, 2; Inaug.-Diss. 1885.

199. C. Loring Jackson und George Dunning Moore: Ueber Bromdinitrophenylacetessigester.

(Eingegangen am 10. April.)

Unser Studium der Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Tribromtrinitrobenzol, sowie die Versuche von W. S. Robinson und dem Einen[1]) von uns mit demselben Körper und Tribromdinitrobenzol haben gezeigt, dass alle drei Bromatome nicht durch den Malonsäureesterrest, $CH(COOC_2H_5)_2$, ersetzt wurden. Es schien uns also von Interesse, zu versuchen, ob die Reaction zwischen Natriumacetessigester und Tribromdinitro- resp. Tribromtrinitrobenzol sich in derselben eigenthümlichen Weise vollziehen würde. Wir haben deshalb das Studium der Einwirkung dieses Esters auf Tribromdinitrobenzol unternommen und theilen vorläufig an dieser Stelle einige Resultate unserer Versuche mit. Der ausführliche Bericht soll später an anderem Orte erscheinen.

Tribromdinitrobenzol wurde in trockenem Benzol gelöst und eine alkoholische Lösung von etwa 3 Mol. Natriumacetessigester hinzugefügt. Es fand sofort eine Reaction statt, die Lösung wurde auch bei Zimmertemperatur allmählich tiefroth gefärbt. Um jedoch die Umsetzung zu vollenden, kocht man den Kolbeninhalt auf dem Wasserbad etwa eine Stunde unter Rückflusskühler. Das Reactionsproduct wurde in Wasser eingegossen, die wässrige Lösung vom Benzol getrennt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Das nach dem Abdampfen des Aethers zurückbleibende, dunkelbraun gefärbte Oel liefert, mit Alkohol aufgenommen, den Bromdinitrophenylacetessigester als Hauptproduct der Reaction. Dieser Körper krystallisirt aus Alkohol in gelblichen, rhombischen Platten vom Schmp. 96° und lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

Ber. für $C_6H_2Br(NO_2)_2CH<^{COCH_3}_{COOC_2H_5}$		Gefunden
C	38.41	38.50 pCt.
H	2.93	3.09 »
N	7.47	7.33 »
Br	21.33	21.43 »

Die Reaction ist also ganz analog der, welche bei der Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Tribromdinitrobenzol stattfindet, und besteht darin, dass ein Bromatom durch den Acetessigesterrest, $CH<^{COCH_3}_{COOC_2H_5}$, das zweite durch Wasserstoff ersetzt wird.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 2034.
Americ. Chem. Journ. XI, 93.

Der Bromdinitrophenylacetessigester zeigt ausgesprochene saure Eigenschaften. Mit Natron oder Natriumäthylat behandelt liefert er ein in Wasser und Alkohol mit tiefrother Farbe leicht lösliches Natriumsalz, welches ein Atom Natrium enthält.

Wird der Ester in einem Kolben mit Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1.44 unter Rückflusskühler gekocht, bis eine klare Lösung entsteht, so wird er in das entsprechende Keton übergeführt. Dabei konnte aber keine Spur Bromdinitrophenylessigsäure nachgewiesen werden. Das Keton, durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, bildet farblose Schuppen vom Schmp. 113°, die bei der Analyse folgende Zahlenwerthe gaben:

	Berechnet für $C_6H_2Br(NO_2)_2CH_2COCH_3$	Gefunden
C	35.68	35.44 pCt.
H	2.32	2.62 »
N	9.24	9.57 »
Br	26.40	26.81 »

Wie der Bromdinitrophenylacetessigester besitzt das Bromdinitrobenzylmethylketon auch in hohem Grade saure Eigenschaften. Dieses stimmt mit den von Victor Meyer und seinen Schülern neulich beschriebenen Versuchen[1]) über Desoxybenzoïn überein. Eine wässerige Natronlösung z. B. löst es vollkommen auf, unter Bildung eines löslichen purpurrothen Natriumsalzes. Da das Keton jedoch durch die Einwirkung des Natrons eine tiefergreifende Zersetzung unter Bildung von Bromnatrium erfuhr, so bot die Reindarstellung dieses Natriumsalzes einige Schwierigkeiten dar. Um diese Zersetzung zu vermeiden, wurde das Keton mit Anilin behandelt, wodurch eine aus Alkohol in schönen gelben Nadeln krystallisirende, bei 131° schmelzende Substanz entsteht, die vermittelst Natriumäthylat das Natriumsalz in Form eines amorphen, tiefrothen Pulvers liefert. Die Analysen ergaben:

	Berechnet für $C_6H_2(HNC_6H_5)(NO_2)_2CH_2COCH_3$	Gefunden
N	13.33	13.27 pCt.

	Berechnet für $C_6H_2(HNC_6H_5)(NO_2)_2CHNaCOCH_3$	Gefunden
Na	6.82	6.80 pCt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Harvard University, Cambridge, Mass., U. S. A.,
den 28. März 1889.

[1]) Diese Berichte XX, 534.

200. Samuel Rideal: Ueber organische Borverbindungen.

(Mittheilung aus dem Laboratorium von St. George's Hospital zu London.)

[Eingegangen am 3. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. v. Dechend.]

Im ersten und zweiten Hefte dieses Jahrganges der Berichte haben die Herren Gattermann und Michaelis die Reactionen zwischen Borchlorid und einigen aromatischen Verbindungen beschrieben. Die Fortschritte in dieser Richtung wurden gehemmt durch die Schwierigkeit, welche es bietet, die Halogenverbindungen des Bors in grösseren Mengen darzustellen; aber die Methode zur Bereitung von Borchlorid aus Borax und Magnesiumpulver und durch darauffolgendes Behandeln des rohen Bors mit gelinde erwärmtem Chlor, welche von Herrn Gattermann im Einzelnen beschrieben worden ist, hat dieses Hinderniss entfernt. Ich bin eine Zeit lang mit Versuchen beschäftigt gewesen, eine einfache Methode zur Darstellung von Borhalogenverbindungen aufzufinden, habe dabei aber nicht einen solchen Erfolg gehabt, wie ihn Herr Gattermann bei seinen Versuchen erzielt hat. Da ich nicht beabsichtige, meine Untersuchungen in dieser Richtung weiter fortzusetzen, so mag es von Interesse sein, einige der Reactionen, welche ich beobachtet habe, aufzuführen, da dieselben jetzt, wo die Ausgangsmaterialien billiger geworden sind, eines weiteren Studiums werth erscheinen.

Die früheren Arbeiten mit Borchlorid, Borfluorid u. s. w. deuteten darauf hin, dass diese Verbindungen Additionsproducte mit Ammoniak bilden, und zwar schien bei Anwendung von Borfluorid trocknes Ammoniak drei Verbindungen zu liefern, einen festen Körper, BF_3NH_3 und zwei flüssige, $BF_3.2NH_3$ und $BF_3.3NH_3$. Die Entstehung dieser Verbindungen mit Ammoniak führte mich dazu, die Reactionen *der genannten Borverbindungen gegen Amine zu studiren.*

Borchlorid reagirt heftig mit Anilin unter Entwicklung beträchtlicher Mengen von Chlorwasserstoffsäure und Bildung eines weissen Körpers von dem ungefähren Schmelzpunkt 175°. Derselbe ist unlöslich in Aether und kann daher leicht von noch unverändertem Anilin getrennt werden. Eine Analyse der Verbindung ergab 26.3 pCt. Chlor, was zu dem Schluss führt, dass eine gleiche Zahl von Molekülen auf einander einwirkt und dass aus einem Molekül beider Componenten zwei Moleküle Chlorwasserstoffsäure eliminirt werden.

Borbromid reagirt gleichfalls heftig mit Anilin, selbst wenn man es mit Chloroform verdünnt. Bei vorsichtigem Zusatz von Borbromid zu trocknem Chinolin tritt heftige Reaction ein, Säuredämpfe entweichen und es entsteht eine röthlich weisse syrupöse Masse, welche beim Stehen fest wird. Wenn man die Verbindung der Luft aussetzt, wird sie roth. Borbromid reagirt auch mit Pyridin, Aethyl-

amin, Dimethylamin und Trimethylamin. Es reagirt anscheinend nicht in der Kälte gegen Harnstoff, Oxamid und Thiocarbamid.

Borfluorid bildet beim Leiten in trocknes und reines Anilin eine weisse feste Verbindung, welche durch Wasser zersetzt wird und bei Anwendung eines Glasgefässes dieses ätzt. Die Substanz löst sich in Holzgeist, aber nicht in trocknem Aether, Petroleumäther, Chloroform oder Benzol. Lässt man das Product einige Wochen im Exsiccator stehen, so giebt es beim Behandeln mit starker Schwefelsäure in einer Bleischale nicht die Fluorreaction, beim Mischen mit Sand und Schwefelsäure aber entwickelt es Fluorsilicium.

---

201. F. Bender: Ueber die aus α-Naphtol entstehenden Sulfosäuren.

(Eingegangen am 10. April.)

Die durch Sulfurirung aus dem α-Naphtol entstehenden Sulfosäuren sind schon wiederholt Gegenstand sowohl wissenschaftlicher als technischer Bearbeitung gewesen; es existiren eine Menge Vorschriften zur Darstellung solcher Sulfosäuren und sind mannigfache Versuche gemacht worden, die Constitution dieser Säuren aufzuklären, ohne dass indess, trotz mancher richtigen Einzelheiten, ein Einblick in das Wesen der beim Sulfuriren obwaltenden Verhältnisse gewonnen worden wäre. Ausserdem widersprechen sich gerade auf diesem Gebiet die Angaben oft in ganz auffallender Weise.

Diese Widersprüche erklären sich zum Theil dadurch, dass häufig die quantitative Seite der Sache, d. h. die Menge nicht berücksichtigt worden ist, in welcher eine Säure, deren Isolirung in irgend einer Form gelungen ist, bei der Sulfurirung auftritt, dass man also die sogenannten Nebenproducte, welche öfters gerade Hauptproducte waren, vernachlässigte und dem ganzen Sulfurirungsproduct Eigenschaften zuschrieb, welche thatsächlich nur einem Gemengtheil zukamen.

Es kommt hinzu, dass keine der bisher aus α-Naphtol dargestellten Sulfosäuren scharf durch Reactionen gekennzeichnet worden ist, so dass diejenigen, welche sich mit der Darstellung dieser Säuren beschäftigten, häufig nicht sicher sein konnten, schliesslich dasselbe Product in Händen zu haben, welches dem ersten Darsteller vorlag. Es existiren allerdings eine Reihe von Analysen und Krystallwasserbestimmungen von Salzen, allein gerade diese Charakteristik erscheint

im vorliegenden Fall wenig zur Wiedererkennung einer bestimmten Säure geeignet.

Durch längere Beschäftigung mit den Sulfurirungsverhältnissen des α-Naphtols bin ich zur Erkenntniss von Thatsachen gelangt, welche wie ich glaube geeignet sind, einen näheren Einblick in die hier maassgebenden Bedingungen zu gestatten.

Als bemerkenswerthestes Resultat hat sich dabei ergeben, dass es gewisse Sulfosäuren des α-Naphtols giebt, aus welchen die Sulfogruppe mit grosser Leichtigkeit wieder abgespalten werden kann, während andere Sulfosäuren sich wieder derartigen Angriffen gegenüber als äusserst widerstandsfähig erweisen. Diese Abspaltung von Sulfogruppen kann erfolgen durch Kochen mit Säuren, z. B. Salzsäure oder mässig verdünnter Schwefelsäure, und sie erfolgt sehr leicht auch bei der Sulfurirung selbst, indem die überschüssig angewandte Schwefelsäure im Verein mit dem von Anfang an in der Schwefelsäure enthaltenen und dem beim Sulfuriren gebildeten Wasser bei steigender Temperatur entsulfurirend auf bereits gebildete Sulfosäuren einwirkt. — Solcher Stellen im Naphtol-Molekül, aus denen die Sulfogruppe leicht austritt, giebt es zwei.

Lässt man auf solche Naphtolsulfosäuren Salpetersäure einwirken, so wird ebenfalls die Sulfogruppe eliminirt, und zwar offenbar an demselben chemischen Ort wie bei Anwendung von Salz- oder Schwefelsäure; nur tritt in diesem Fall nicht Wasserstoff, sondern die Nitrogruppe an ihre Stelle.

Hierbei hat sich auch gezeigt, dass eine »glatte« (wiewohl nie theoretische) Nitrirung des α-Naphtols nur dann zu erfolgen scheint, wenn die Nitrogruppe andere Substituenten des Naphtolmoleküls verdrängt, während, wenn sie statt eines Wasserstoffatoms eintritt, stets starke Nebenreactionen auftreten. Ein solcher Substituent, welcher eine glatte Nitrirung ermöglicht, ist ausser der Sulfogruppe auch die Nitrosogruppe.

Charakteristisch zur Unterscheidung der verschiedenen Naphtolsulfosäuren von einander ist ferner ihr Verhalten gegenüber Diazoverbindungen und salpetriger Säure. Einige dieser Säuren haben nämlich die Eigenschaft, überhaupt keine Azofarbstoffe zu liefern, weshalb man gelegentlich [1]) wohl zu der Annahme der Existenz von Naphtylschwefelsäuren seine Zuflucht genommen hat, eine Annahme, die sich indess analytisch widerlegen lässt [2]). Richtiger wird diese

---

[1]) Baum, deutsche Patent-Anmeldung B. 4197 vom 30. Juni 1883. siehe Schultz, Chemie des Steinkohlentheers, 2. Aufl., Band I, 626.

[2]) Ein schön krystallisirendes Kalisalz der unten als Disulfosäure (4) bezeichneten Säure, welche keine Azofarbstoffe liefert, giebt nämlich folgende

Thatsache dadurch erklärt, dass bei solchen Säuren gerade diejenigen Stellen im Naphtolmolekül, an welche die Diazogruppe treten kann, durch Sulfogruppen besetzt sind.

Diese keine Azofarbstoffe liefernden Sulfosäuren geben auch keine Nitrosoderivate, und sie sind es auch, welche zwei leicht durch Wasserstoff oder die Nitrogruppe ersetzbare Sulfogruppen enthalten. Es erscheint daher der Schluss gerechtfertigt, dass Diazogruppen, Nitrogruppen, Nitrosogruppen und die leicht eliminirbaren Sulfogruppen alle in dieselben Stellen im Naphtolmolekül treten.

Die folgenden Sulfosäuren sind bisher aus α-Naphtol erhalten worden:

1) Monosulfosäure von Schäffer [1]) und Baum [2]).

2) Sogen. α-Naphtol-α-sulfosäure [3]), auch aus Naphtionsäure dargestellt [4]).

3) Monosulfosäure von Liebmann [5]).

4) Disulfosäure, aus welcher technisch Binitronaphtol gewonnen wird [6]).

5) Eine Disulfosäure, welche nitrosirbar ist und Azofarbstoffe liefert [7]).

6) Trisulfosäure der Badischen Anilin- und Sodafabrik [8]).

Zahlen: Gefunden Ka 19.68 19.77 19.63 pCt., S 17.07 17.30 17.28 pCt.
Berechnet für $C_{10}H_5 < {OH \atop (SO_3Ka)_2}$ oder $C_{10}H_6 < {SO_3Ka \atop OSO_3Ka}$ Ka 20.5, S 16.8.
Da dieses Kalisalz aber durch Zusatz von Pottaschelösung in ein basischeres Salz übergeht, so kann nur die erstere Formel in Betracht kommen.

[1]) Schäffer, Ann. Chem. Pharm. 152, 293.
Journ. für prakt. Chem. (1869), 106, 465.

[2]) l. c.

[3]) Verein chemischer Fabriken, D. R.-P. 26012, (1883).

[4]) Neville und Winther, diese Berichte XIII, 1949.
Actiengesellschaft für Anilinfabrication, D. R.-P. 46307, (1888).

[5]) Liebmann, deutsche Patent-Anmeldung L. 4327, (1887).
American. Patent 374259, 6. December 1887.

[6]) Schultze, Inaugural-Dissertation, Freiburg i. B. 1883.
Julius, die künstlichen organischen Farbstoffe, S. 41.

[7]) Griess, Engl. Patent 3698, 4. October 1877.
American. Patent 21356, 25. März 1879.
Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R.-P. 5411, 12. März 1878.
Seltzer, D. R.-P. 20716, 20. Januar 1882.
Levinstein, Engl. Patent 5692, 30. November 1882.
Leo Vignon, D. R.-P. 32291, 27. Februar 1884 und mehrere englische Patente.
A. Leonhardt & Co., Engl. Patent 11318, 18. August 1887.

[8]) Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R.-P. 10785, 28. December 1879.
Lauterbach, diese Berichte XIV, 2028.

Die wichtigeren Eigenschaften dieser Säuren sind die folgenden.

Die Monosulfosäuren (1) und (2) liefern Azofarbstoffe, gehen beim Nitriren unter Rothfärbung und Harzbildung in Binitronaphtol über und geben schön krystallisirte Nitrosoverbindungen, welche beim Nitriren glatt Binitronaphtol liefern.

Die Liebmann'sche Säure (3) liefert Azo- und Disazofarbstoffe; beim Nitriren entsteht unter Rothfärbung und Entwicklung rother Dämpfe verhältnissmässig wenig Binitronaphtolsulfosäure; die Nitrosoverbindung krystallisirt gut und liefert beim Nitriren Binitronaphtolsulfosäure.

Die Disulfosäure (4) liefert weder Azofarbstoffe noch Nitrosoverbindungen; beim Nitriren entsteht glatt Binitronaphtol [1]).

Die Disulfosäure (5) liefert Azofarbstoffe und Nitrosoverbindungen; beim Nitriren entsteht unter ähnlichen Erscheinungen wie bei der Monosulfosäure (3) Binitronaphtolsulfosäure; die Nitrosoverbindung dagegen ist gut nitrirbar.

Die Trisulfosäure (6) liefert weder Azofarbstoffe noch Nitrosoverbindungen; beim Nitriren entsteht glatt Binitronaphtolsulfosäure.

Ich will nun in folgenden an einem Beispiel zeigen, wie sich das Verhalten der Naphtolsulfosäure gegen salpetrige Säure, Salpetersäure und Diazoverbindungen zur Bestimmung der Constitution verwenden lässt.

Aus den Eigenschaften der Disulfosäure (4) folgt, dass sie als 2, 4-Disulfosäure [2]) betrachtet werden muss.

Durch Entsulfurirung (Kochen mit Säure) entstehen aus dieser Disulfosäure zwei Monosulfosäuren, welche beide Azofarbstoffe und Nitrosoverbindungen liefern. Dieselben sind identisch mit obigen Säuren (1) und (2). Die Nitrosoverbindung der Schäffer'schen Säure liefert beim Nitriren glatt Binitronaphtol und giebt mit Eisenvitriol kein Grün [3]), so wenig wie das α-Nitroso-α-naphtol [4]); demnach ist die Schäffer'sche Säure die 2-Monosulfosäure. Die Nitroso-

---

[1]) Hier möchte ich einen Irrthum berichtigen, welcher sich fast durchgängig sowohl in der wissenschaftlichen, wie in der technischen Litteratur vorfindet. Gewöhnlich wird nämlich angegeben, dass das Binitronaphtol technisch durch Nitrirung der Naphtolmonosulfosäure hergestellt werde. Nun nitrirt sich aber die Monosulfosäure qualitativ und quantitativ so schlecht, dass dieses Verfahren wohl niemals praktisch zur Ausübung gelangt ist. Binitronaphtol ist wahrscheinlich stets entweder aus der Disulfosäure (4) oder aus der Nitrosoverbindung der Monosulfosäuren (1) und (2) fabricirt worden.

[2]) Hydroxyl in 1. — Nomenclatur von Erdmann.
Ann. Chem. Pharm. 247, 310.

[3]) Gans & Co. D.R.-P. 28 065 u. 28 901 (1884). O. Hoffmann, diese Berichte XVIII, 46.

[4]) v. Kostanecki, diese Berichte XX, 3147.

verbindung der α-Naphtol-α-monosulfosäure verhält sich wie die vorige, giebt aber mit Eisenvitriol einen intensiv grünen Farbstoff[1]); die Säure ist demnach die 4-Monosulfosäure, ein Resultat, zu welchem auch Witt[2]) auf anderem Wege gelangt ist. —

Das Verhalten der verschiedenen Naphtolsulfosäuren gegenüber salpetriger Säure, Salpetersäure und Diazoverbindungen eignet sich aber auch dazu, um Sulfurirungsgemenge, wie sie gewöhnlich bei der Sulfurirung resultiren, ohne Trennung der Bestandtheile — welche meistens nur sehr schwierig quantitativ zu bewirken ist — analytisch zu untersuchen.

Zu dem Ende wird entweder ein solches Gemenge nach Ueberführung in die Kalksalze in schwach angesäuerter verdünnter Lösung so lange mit Nitritlösung von bekanntem Gehalt versetzt, bis freie salpetrige Säure auch nach längerer Zeit noch nachweisbar ist, oder man titrirt die alkalische verdünnte Lösung mit Diazoxylollösung von bekanntem Gehalt, bis eine Probe, mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert, dann ausgesalzen und filtrirt, im Filtrat nach dem Alkalischmachen keine Farbstoffreaction mit Diazoxylol mehr zeigt. Es wird so die Procentzahl erhalten, zu welcher α-Naphtol in nitrosirbare, beziehungsweise azofarbstoffgebende Sulfosäuren übergeführt worden ist.

Die Titration mit Diazoxylol ist bei Gegenwart der Monosulfosäure (3) mit einem Fehler behaftet, da diese Säure sich mit 2 Mol. Diazoverbindung vereinigen kann. Berücksichtigt man indess, dass sie nur bei zu hohem Erhitzen entsteht, wobei zugleich Nebenreaktionen auftreten, so ergiebt sich, dass der erwähnte Fehler wenigstens für die Praxis ohne Belang ist.

Die Säuren, welche durch Titration gefunden werden, können daher sein: die Monosulfosäure (1) und (2) und die Disulfosäure (5). Der Rest des Naphtols ist alsdann in die Disulfosäure (4) und in Trisulfosäure verwandelt.

Um diese beiden Gruppen noch weiter zu zerlegen, muss die Nitrirung zu Hülfe genommen werden. Man verfährt dann folgendermaassen:

a) Um zu entscheiden, wie viel Disulfosäure (4) neben Trisulfosäure gebildet ist, nitrirt man das Filtrat des Xylidinfarbstoffs[3]). Die

---

[1]) Gans & Co. D. R.-P. 28 065 u. 28 901 (1884). O. Hoffmann, diese Berichte XVIII, 46.

[2]) Witt, diese Berichte XIX, 1722.

[3]) Dass sich Nitrirungen von Naphtolsulfosäuren ohne wesentliche Beeinflussung des Resultats auch in Kochsalzlösung vornehmen lassen, habe ich durch einen besonderen Versuch constatirt: 35 g α-naphtoldisulfosaures Kalium (4) gaben in wässeriger Lösung nitrirt 20 g, und in Kochsalzlösung nitrirt 18 g Binitronaphtolkalium.

Menge des erhaltenen Binitronaphtols resp. dessen Sulfosäure gestattet dann einen Rückschluss auf die Zusammensetzung des Gemisches.

b) Um zu entscheiden, ob Monosulfosäuren (1) und (2) neben Disulfosäure (5) vorhanden sind, isolirt man die Calcium- oder Baryumsalze der Nitrosoderivate (durch Einwirkung von Nitrit in schwach salzsaurer Lösung auf die Calcium- oder Baryumsalze der Naphtolsulfosäuren), nitrirt diese und erhält dann eventuell Binitronaphtol neben dessen Sulfosäure. — Ist Monosulfosäure in erheblicher Menge vorhanden, so wird ausserdem nach Obigem das durch directes Nitriren des Sulfosäuregemisches (ohne Nitrit) erhaltene Binitronaphtol mit Harz vermengt sein.

Berücksichtigt man endlich Differenzen in der Ausbeute an Binitronaphtol resp. dessen Sulfosäure, welche man erhält, wenn man einerseits das ganze Sulfosäuregemisch nitrirt (eventuell nach vorheriger Behandlung mit Nitrit), und anderseits erst die Azofarbstoff gebenden Säuren mit Diazoxylol wegschafft und dann die Filtrate vom Azofarbstoff nitrirt, so lässt sich hieraus gleichfalls ein Rückschluss auf die Mengen ziehen, in welchen die Monosulfosäuren (1) und (2) und die Disulfosäure (5) vorhanden sind.

Folgender Versuch mag als Erläuterung für das Gesagte dienen:

Aus einer im Grossen aus 80 k α-Naphtol und 200 k concentrirter Schwefelsäure hergestellten »Schmelze«, welche man während 3 Stunden zwischen 100° C. und 105° C. gehalten hatte, wurde eine Probe entsprechend 100 g α-Naphtol entnommen und (nach Abkühlung) mit 1 L Wasser unter Vermeidung von Erwärmung vermischt. Die erhaltene Lösung wurde in zwei gleiche Theile getheilt und nun a) die eine Hälfte durch Zusatz von 125 g Salpetersäure (1.38 spec. Gewicht) nitrirt. Nach beendeter Reaction wurde mit etwa dem gleichen Volumen Salzwasser vermischt, der Niederschlag nach zwölfstündigem Stehen in der Kälte abfiltrirt und gepresst. Beim Kochen desselben mit Wasser blieb Binitronaphtol ungelöst, während dessen Sulfosäure in Lösung ging. Beide wurden durch Filtriren getrennt und ersteres durch Pottasche, letztere durch Chlorkalium in das Kalisalz übergeführt. Erhalten wurden 10 g Binitronaphtolkalium und 22 g binitronaphtolsulfosaures Kali. Das durch Nitriren erhaltene Binitronaphtol war schön krystallin und nicht mit Harz vermengt.

b) Die zweiten 500 ccm wurden bis auf ca. 3 L verdünnt, schwach mit Alkali übersättigt und die stets alkalisch gehaltene Flüssigkeit mit Diazoxylollösung (24.2 g Xylidin im Liter) in oben beschriebener Weise titrirt. Verbraucht wurden 18.9 g Xylidin, entsprechend 22.5 α-Naphtol, d. h. 45 pCt. des angewandten Naphtols waren in Azofarbstoff gebende Säuren verwandelt worden. Die ganze Flüssigkeit wurde hierauf mit Schwefelsäure angesäuert, bis ein Farben-

umschlag in dunkelroth erfolgt war, 12 Stunden unter häufigem Umrühren mit Kochsalz in Berührung gelassen und alsdann filtrirt. Das nur noch schwach gefärbte Filtrat wurde bis auf etwa $^3/_4$ L eingedampft, wobei sich viel Kochsalz abschied. Nach dem Erkalten wurde filtrirt, das Kochsalz nachgewaschen, das Filtrat auf ca. 50° C. erwärmt und allmählich mit Salpetersäure versetzt, bis Trübung und Reaction eintrat. Nach Beendigung der Reaction wurde filtrirt und der Niederschlag mit heissem Wasser gut ausgewaschen. Er bestand aus Binitronaphtol und wurde, wie oben, in das Kalisalz übergeführt. Ausbeute 8.6 g. Das Filtrat des Binitronaphtols gab nach längerem Stehen eine Ausscheidung, welche der Hauptsache nach aus Binitronaphtolsulfosäure bestand. Diese wurde abfiltrirt, gepresst, in heissem Wasser gelöst und mit Chlorkaliumlösung in das Kalisalz verwandelt. Dasselbe wurde nach dem Erkalten filtrirt und mit kaltem Wasser gut ausgewaschen. Es wog trocken 6.6 g.

Da nun die Differenzen in den erhaltenen Mengen Binitronaphtolkalium — 10 g und 8.6 g — offenbar innerhalb der Fehlergrenze der Methode liegen, so ergiebt sich, dass das gesammte erhaltene Binitronaphtol der Gegenwart der Disulfosäure (4) seine Entstehung verdankt, dass also die Monosulfosäuren (1) und (2) nicht mehr vorhanden waren (was auch daraus folgt, dass dem Binitronaphtol kein Harz beigemengt war). In Folge dessen kommen die 45 pCt. der mittelst Diazoxylol nachgewiesenen Sulfosäuren lediglich auf Rechnung der Disulfosäure (5), und dass etwas Trisulfosäure vorhanden war, ergiebt sich aus den 6.6 g binitronaphtolsulfosauren Kalis, welche durch Nitriren des Filtrats vom Azofarbstoff erhalten wurden.

Aus einer grossen Reihe derartiger Untersuchungen hat sich nun Folgendes ergeben:

1. Die Monosulfosäuren (1) und (2) verschwinden sehr rasch bei höherer Sulfurirung. Schon die Schäffer'sche Methode ergiebt neben diesen Sulfosäuren die Disulfosäure (4).

2. Bei Anwendung von viel starker (speciell rauchender) Schwefelsäure erfolgt die Sulfurirung bei steigender Temperatur nach folgendem Schema:

Monosulfosäure (1) (2) → Disulfosäure (4)
→ Trisulfosäure → Disulfosäure (5) . . . (I).

Bei Anwendung von wenig gewöhnlicher Schwefelsäure entsteht dagegen nur wenig Trisulfosäure, sondern die Disulfosäure (4 lagert sich in die isomere Säure (5) um:

Monosulfosäure (1) (2) → Disulfosäure (4)
→ Disulfosäure (5) . . . . . (II).

Arbeitet man mit einem mässigen Ueberschuss von Schwefelsäure, so erfolgt die Sulfurirung nach beiden Schematen zugleich.

Bei starkem Erhitzen liefert in beiden Fällen die schliesslich entstandene Disulfosäure (5) unter Zersetzungserscheinungen und Entwickelung von Schwefligsäure die Monosulfosäure (3).

Eingehendere Mittheilungen über diesen Gegenstand sollen folgen.

Mühlheim a. Main.

Chemische Fabrik von A. Leonhardt & Co.

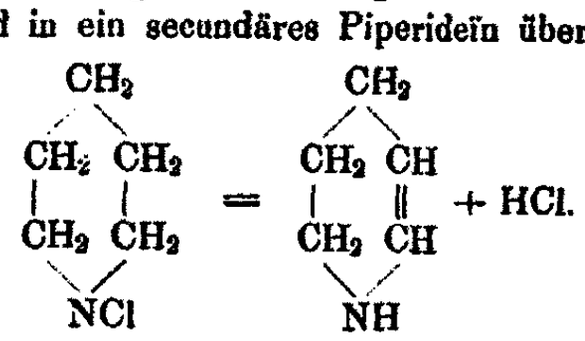
---

202. Eug. Lellmann: Ueber die Coniceïne.

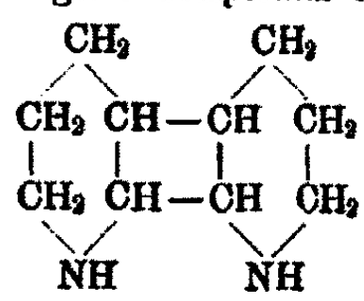
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 11. April.)

Im vorigen Jahre habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. W. Geller der Gesellschaft Mittheilung über die Reaction des Chlorkalks auf Piperidin gemacht; das Einwirkungsproduct dieser Agentien bestand in dem am Stickstoff gechlorten Piperidin, $C_5H_{10}NCl$, einer flüssigen, ziemlich zersetzlichen Verbindung, welche beim Aufbewahren für sich Nadeln von salzsaurem Piperidin abschied, aber beim Behandeln mit alkoholischem Kali, wie ich ebenfalls schon kurz berichtete, eine gut krystallisirende Base entstehen liess. Ueber diese Substanz werde ich in Gemeinschaft mit Hrn. R. Schwaderer bald ausführlich Mittheilung machen und will vorgreifend heute nur soviel erwähnen, dass das gechlorte Piperidin bei obiger Behandlungsweise die Elemente der Salzsäure verliert und in ein secundäres Piperideïn übergeht:



Diese Base ist indessen nur im Dampfzustande existenzfähig und polymerisirt sich bei niedrigerer Temperatur sogleich zu Dipiperideïn:



und diese Verbindung liegt in der erwähnten gut krystallisirenden Substanz vor.

Es lag nun nahe, die Homologen des Piperidins in ähnlicher Weise zu behandeln, und so habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. W. Otto Müller das Studium des α-Methylpiperidins und des Coniins in Angriff genommen und mache über unsere Versuche die folgenden vorläufigen Mittheilungen:

Beide Verbindungen geben mit siedender Chlorkalklösung ein farbloses Oel, welches sich unter dem Wasser in der Vorlage ansammelt. Diese Chlorderivate ähneln dem Chlorpiperidin dem Geruche nach sehr und übertreffen es an Zersetzlichkeit, die sich durch die Abscheidung der zugehörigen salzsauren Basen documentirt. Eine Chlorbestimmung des Chlorconiins bestätigte die erwartete Zusammensetzung $C_8H_{16}NCl$.

	Berechnet	Gefunden
Cl	21.98	21.60 pCt.

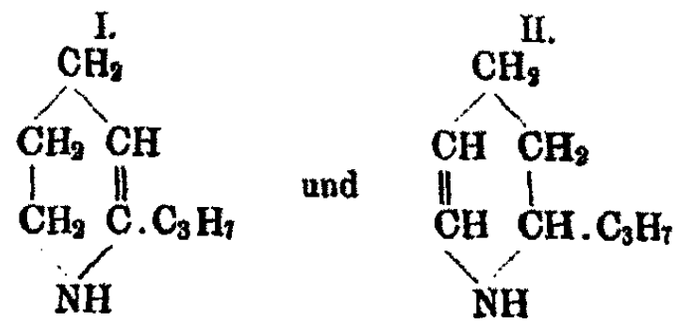
Durch Zerlegung dieser Verbindung mit alkoholischem Kali erhielten wir ein bei 171° siedendes secundäres Conicein, dessen Verbrennung scharf stimmende Zahlen lieferte:

	Ber. für $C_8H_{15}N$	Gefunden
C	76.80	76.84 pCt.
H	12.00	11.92 »

Dass diese Substanz eine secundäre Base sein musste, ergab sich aus der starken Erwärmung beim Zusammenbringen mit Acetanhydrid und aus dem Ausbleiben der Carbylaminreaction.

Da anzunehmen ist, dass die Zersetzung des Chlorconiins analog der des Chlorpiperidins verläuft, so ergeben sich für das Conicein zwei mögliche Constitutionsformeln:

I. und II.



Von diesen Formeln verdient die erstere den Vorzug, und zwar aus folgendem Grunde: Den physikalischen Eigenschaften der Verbindung zufolge kann eine Zusammenlagerung von zwei Molekülen $C_8H_{15}N$ zu einem $C_{16}H_{30}N_2$, wie dieses beim Piperideïn der Fall ist, nicht angenommen werden. Die Eigenschaft, sich zu polymerisiren, geht mithin durch die Anwesenheit der Propylgruppe verloren, und da ist wahrscheinlich, dass eher durch die grössere (wie in I) als durch geringere Nähe (wie in II) dieser Gruppe zu dem die Poly-

merisation vermittelnden Atomcomplex C = C die Zusammenlagerung zu zwei Molekülen verhindert wird [1]).

Die Entscheidung darüber, welches der beiden dem Stickstoff benachbarten Kohlenstoffatome den Wasserstoff hergiebt, musste sich übrigens durch Untersuchung der Substanz im Polarisationsapparat treffen lassen, denn ist das unsymmetrische unbetheiligt, so wird das Drehungsvermögen wohl erhalten bleiben müssen. Da nun aber eine Untersuchung des Coniceïns in ungefähr 40procentiger alkoholischer Lösung im Decimeterrohr das Fehlen jeglicher Activität ergab, so ist anzunehmen, dass sich das asymmetrische Kohlenstoffatom an der Reaction betheiligte, und daher der Formel I der Vorzug zu geben.

A. W. Hofmann [2]) hat aus dem Coniin durch Behandlung mit Brom und Kalilauge zwei Coniceïne, ein tertiäres und ein secundäres, die als α-, bezw. γ-Coniceïn bezeichnet werden, gewonnen; ferner ergab die Behandlung des Conydrins mit Salzsäure neben dem α-Derivat noch eine neue Isomere, das β-Coniceïn. Es ist nun sehr wahrscheinlich, dass das von uns aus Chlorconiin dargestellte Coniceïn mit der Hofmann'schen γ-Base identisch ist. Den Siedepunkt fanden wir allerdings um 2° niedriger, doch könnte dieser Umstand durch verschiedenen Luftdruck und geringe Thermometerdifferenzen erklärt werden. Im übrigen stimmen die Eigenschaften der Basen gut überein, so das Ausbleiben des Festwerdens im Aetherkohlensäurebad, die Bildung eines (bald erstarrenden) öligen Golddoppelsalzes, ferner die eines relativ schwer löslichen, gut krystallisirenden Doppelsalzes mit Zinntetrachlorid; das Zerfliessen des Chlorhydrats an der Luft und das Auftreten eines grünen Farbstoffes beim völligen Eindampfen einer Lösung dieses Salzes im Wasserbade; auch beim Schmelzen des trockenen farblosen Salzes tritt meistens eine grüne Färbung auf, jedoch nicht, wenn zu stark erhitzt wurde. Das Zerfliessen der grünen Krystalle zu einer rothen Flüssigkeit von der Farbe einer Permanganatlösung haben wir auch beobachtet, doch war diese Reaction vielleicht nicht so scharf, wie sie Hofmann sah.

Alles in Allem genommen, ist die Identität der auf verschiedenen Wegen gewonnenen Basen wohl kaum anzuzweifeln, doch sollen die Eigenschaften, sobald wir im Besitz einer Quantität der nach Hofmann dargestellten Base sind, noch genauer verglichen werden.

Nachdem so die Constitution des γ-Coniceïns mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit ermittelt ist, erscheint es angebracht, auch einige andere Substanzen, mit denen sich Hofmann in seinen oben citirten interessanten Abhandlungen beschäftigt, in Bezug auf ihre mögliche Atomanordnung zu betrachten.

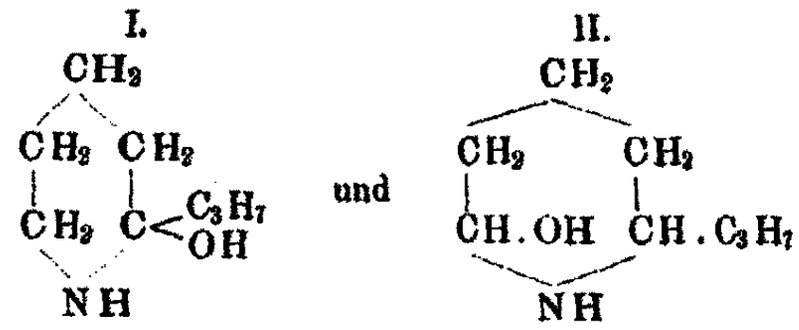
---

[1]) Vergl. hierzu die Polymerisation des Pyrrols und des Isopropylpyrrols. Dennstedt, diese Berichte XXI, 3429.

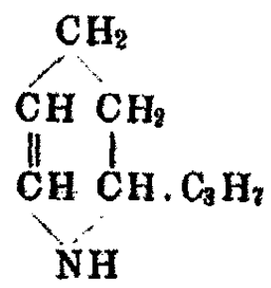
[2]) Diese Berichte XVIII, 5 und 109.

Für das Conydrin sind, da es beim Wasserverlust ein tertiäres und ein secundäres Coniceïn liefert, zwei Formeln denkbar:

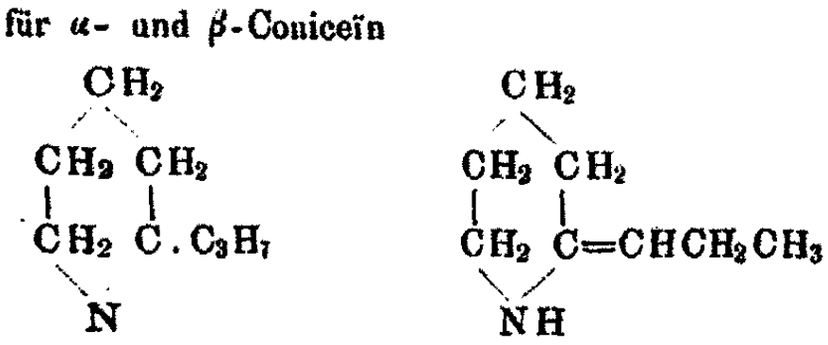
I. II.



Die zweite Formel würde folgendes secundäre Coniceïn liefern:



und dieses würde sich analog dem Piperideïn wahrscheinlich zu einem Doppelmolekül polymerisiren müssen, da Substanzen, welche den Atomcomplex CH=CH—NH als Element eines Ringes enthalten, diese Eigenschaft sehr häufig zu besitzen scheinen. Auf diesen Punkt komme ich demnächst noch ausführlicher zurück [1]). Da nun Hofmann über sein β-Coniceïn keinerlei Angaben macht, welche auf ein grösseres Moleculargewicht als $C_8H_{15}N$ hinwiesen, so wird wahrscheinlich die Conydrinformel II zu verwerfen und die Constitution I anzunehmen sein. Aus dieser würden sich dann wieder folgende Formeln für α- und β-Coniceïn



α-Coniceïn β-Coniceïn

ergeben, und da diese Formeln kein asymmetrisches Kohlenstoffatom mehr enthalten, so müssten die betreffenden Substanzen, falls alle

[1]) Dass auch unter den vom Coniin sich ableitenden wasserstoffärmeren Basen eine vorhanden ist, welche sich der Polymerisation fähig zeigt, beweist das Coniceïdin, welches nur als Doppelmolekül $C_{16}H_{26}N_2$ zu existiren scheint. Man wird wohl annehmen dürfen, dass dieser Substanz eine analoge Constitution wie dem Dipiperideïn zukommt, aus dem man es durch Einführung von zwei Propylgruppen und durch Verlust von vier Wasserstoffatomen entstanden denken könnte.

Schlüsse richtig sind, optisch inactiv sein. Es sind bereits Versuche vorbereitet, um diese Annahme zu prüfen.

Zu bemerken ist allerdings noch, dass die aufgestellten Constitutionsformeln des β- und γ-Coniceïns unter Umständen, obwohl dieses nicht besonders wahrscheinlich ist, mit einander vertauscht werden müssten; die Entscheidung hierüber hoffen wir durch das Studium der Oxydation des γ-Coniceïns herbeizuführen; würde uns diese das α-Propylpyridin liefern, so wäre wohl gegen die obigen Constitutionsformeln nichts mehr einzuwenden.

---

203. Frédéric Reverdin und Ch. de la Harpe: Ueber die Bestimmung von Anilin und Monomethylanilin.

(Eingegangen am 12. April.)

Wir haben bei Gelegenheit von industriellen Untersuchungen die genaue Zusammensetzung von Mischungen, welche Dimethylanilin, Monomethylanilin und Anilin enthalten, zu bestimmen gehabt. Nachdem wir erwiesen hatten, dass die bisherigen Methoden, insbesondere für das Monomethylanilin, nicht von einer genügenden Genauigkeit waren, haben wir uns zu dem folgenden Process, vermittelst dessen es uns möglich geworden ist, die in unseren Mischungen enthaltenen drei Basen mit Genauigkeit zu bestimmen, entschlossen.

Bestimmung des Anilins. Man löst 7—8 g des zu untersuchenden Gemisches in 28—30 ccm Salzsäure und verdünnt mit Wasser auf 100 ccm. Andererseits bereitet man eine titrirte Lösung von Salz R, welche davon in 1 L eine mit ungefähr 10 g Naphtol äquivalente Menge enthält.

Man nimmt 10 ccm der Lösung der Basen, verdünnt mit etwas Wasser und Eis, fügt zur Diazotirung so viel Natriumnitrit hinzu, als wenn man nur Anilin allein hätte und giesst nach und nach das Reactionsproduct in eine abgemessene, mit einem Ueberschusse von Natriumcarbonat versetzte Menge R-Salzlösung. Der gebildete Farbstoff wird mit Kochsalz gefällt, filtrirt und das Filtrat durch Hinzufügen von Diazobenzol resp. R-Salz auf einen Ueberschuss des einen oder anderen dieser Körper geprüft. Durch wiederholte Versuche stellt man das Volumen R-Salzlösung fest, welches nöthig ist, das aus den 10 ccm Basengemischlösung entstandene Diazobenzol zu binden. Ein Gemisch, welches 10.76 pCt. Anilin enthielt, gab uns folgende Resultate: 10.24—10.40 pCt.

Bestimmung des Monomethylanilins. Man wiegt in einem Kölbchen, das mit einem Rückflusskühler verbunden und auf dem Wasserbade erhitzt werden kann, 1—2 g des zu analysirenden Gemisches und fügt so rasch wie möglich eine bekannte, etwa dem doppelten Gewichte des Gemisches entsprechende Menge Essigsäureanhydrid hinzu (zur grösseren Leichtigkeit haben wir das Essigsäureanhydrid in einem Tropffläschchen, das wir vor und nach dem Hinzugeben des Anhydrides wiegen, so dass wir genau das angewandte Gewicht kennen). Man verbindet das Kölbchen mit dem Kühler und überlässt das Gemisch der Einwirkung während etwa ½ Stunde bei gewöhnlicher Temperatur. Hierauf fügt man ungefähr 50 ccm Wasser hinzu und erhitzt dann ¾ Stunden auf dem Wasserbade, damit sich der Ueberschuss des Essigsäureanhydrids vollständig zersetze. Man kühlt ab, bringt die Flüssigkeit auf ein bekanntes Volumen und titrirt die darin enthaltene Essigsäure mit einer titrirten Natronlösung. Es wurde Phenolphtaleïn als Indicator angewandt.

Als Beispiel sei eine unserer Analysen angeführt:

	Angewandtes Gemisch	1.6264 g
	Essigsäureanhydrid . .	3.2486 g
Ueberschuss	»	3.0702 g

durch Titration gefunden.

Da diese Mischung, nach der Bestimmung, 10.3 pCt. Anilin enthält, ziehen wir vom Gewicht des verbrauchten Anhydrides zuerst die dem Anilin entsprechende Menge und noch den durch Titration gefundenen Ueberschuss ab; so bleibt dann die dem Monomethylanilin äquivalente Anhydridmenge zurück, welche uns durch einfache Proportion das Gewicht der Base giebt.

Das analysirte Gemisch, welches wir mit Hülfe der reinen Basen dargestellt haben, enthielt folgende Mengen:

		Gefunden	
Anilin	10.42 pCt.	10.30 pCt.	durch Bestimmung mit R-Salz
Monomethylanilin	10.97 »	11.16 »	» Titriren mit Essigsäure
Dimethylanilin .	78.61 »	78.54 »	» Differenz.
	100.00	100.00	

Aus diesem Beispiele ersieht man, dass vorliegende Methode an Genauigkeit nichts zu wünschen übrig lässt.

Das reine Dimethylanilin, welches uns zu den erforderlichen Versuchen gedient hat, siedet constant bei 192—193° und brachte mit dem Essigsäureanhydrid keine Temperaturerhöhung hervor. Das Monomethylanilin wurde durch Verseifen von reinem Methylacetanilid dargestellt, und das reine Anilin wurde durch wiederholtes Destilliren des reinen käuflichen Anilins bereitet.

Bei Gelegenheit dieser Analysen haben wir einige Beobachtungen gemacht, welche wir kurz wiedergeben wollen, indem wir den Leser für die einzelnen Umstände auf die Original-Arbeit verweisen (Chemiker-Zeitung 1889 No. 25 und 26).

Wenn man das Monomethylanilin als Methylphenylnitrosamin bestimmen will, so bilden sich je nach den Bedingungen und je nach der Zusammensetzung der zu bestimmenden Mischungen abwechselnde Mengen von Nitromethylphenylnitrosamin und bisweilen auch von *p*-Nitrodimethylanilin.

Die erste von diesen Basen bildet sich in grossen Mengen, wenn man Natriumnitrit im Ueberschuss auf eine abgekühlte Lösung von salzsaurem Monomethylanilin einwirken lässt. Die folgende Reaction erlaubte uns, das Nitrosonitrosamin von seinem Oxydationsproducte zu unterscheiden. Dieselbe ist ohne Zweifel allgemein anwendbar, um *p*-Nitrosoderivate neben Nitrosaminen oder Nitroaminen zu erkennen. Man lässt Gallussäure auf die zu untersuchende Substanz in 50 procentiger Essigsäurelösung während einiger Stunden auf dem Wasserbade einwirken. In diesem Falle zeigt das Nitrosonitrosamin, wenn auch langsam, die gefärbte Gallocyanreaction, während das Nitronitrosamin unwirksam bleibt und die Flüssigkeit rein gelb erhält.

Das Phenylmethylnitrosamin, $C_6H_5N(NO).CH_3$, ist als hellgelbes Oel beschrieben; wir haben ausserdem beobachtet, dass dasselbe bei + 2° C. und manchmal selbst bei höherer Temperatur zu einer Masse schöner verfilzter Nadeln erstarrt. Hierbei entwickelt sich eine solche Wärmemenge, dass die Temperatur bis auf + 14° C. steigt. Das Phenylmethylnitrosamin schmilzt nachher gegen 12—15°. Endlich haben wir bemerkt, dass wenn man etwa längere Zeit und schon bei gewöhnlicher Temperatur Essigsäureanhydrid im Ueberschuss auf Dimethylanilin einwirken lässt, sich eine kleine Menge von Tetramethyldiamidodiphenylmethan bildet; diese Base entsteht in grösserer Quantität (10—15 pCt.), wenn man Dimethylanilin während einiger Stunden mit 100procentiger Essigsäure im Ueberschuss erwärmt.

Essigsäureanhydrid im Ueberschuss während zwei Stunden mit Anilin zum Kochen erwärmt bildet wahrscheinlich Diacetanilid, denn bei der Titration des Reactionsproductes findet man, dass die verbrauchte Anhydridmenge viel grösser ist als diejenige, welche zur Bildung von Monoacetanilid nothwendig ist. In der Kälte giebt Essigsäureanhydrid mit Anilin oder Monomethylanilin nur Monoacetylderivate, und die Reaction ist nach kurzer Zeit ohne Bildung von secundären Producten vollendet.

Genf, 9 rue du Stand.

204. Ervin Sack: Eine neue Form des Apparates zur indirecten Kohlensäurebestimmung.

(Eingegangen am 13. April.)

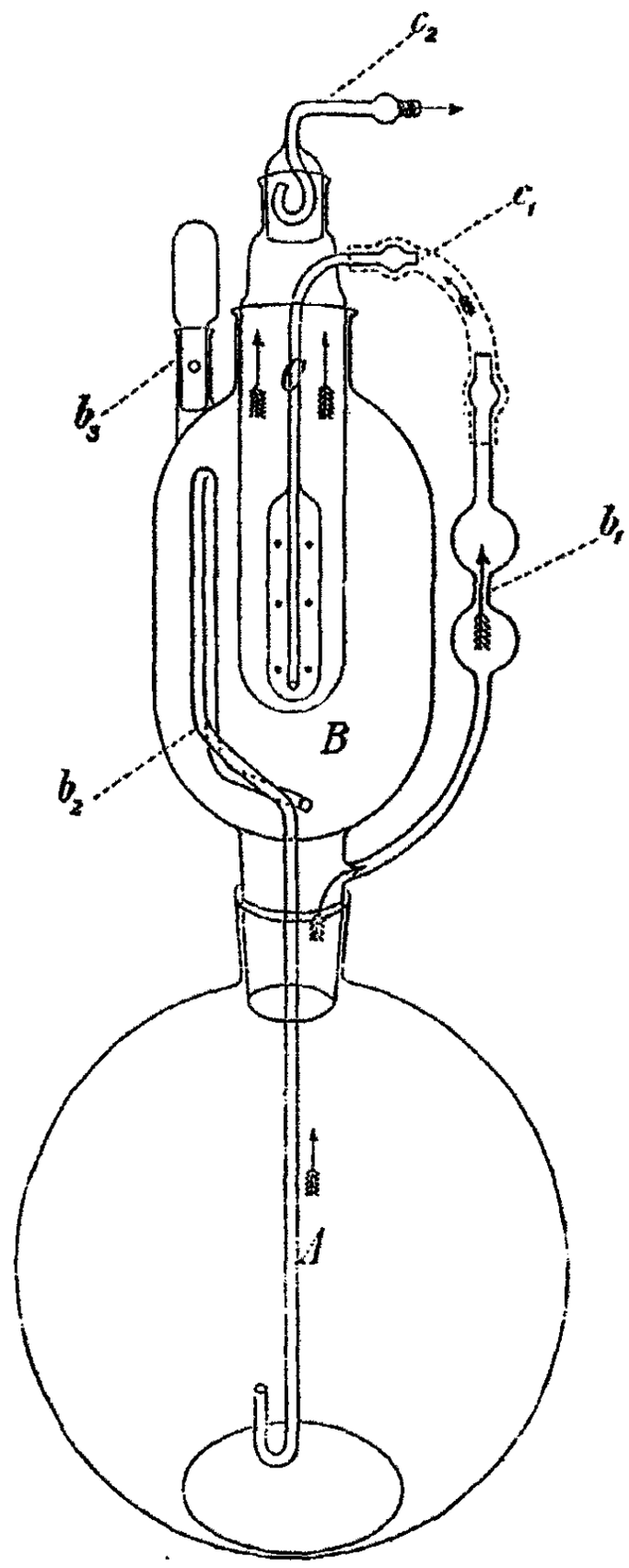
Bei den meisten Apparaten, welche die Kohlensäure auf indirectem Wege bestimmen, sind sowohl der Behälter für die Säure, wie die Waschflasche für das austretende Gas an das Gefäss, in welchem die Substanz zersetzt wird, angeschmolzen, bezw. in dasselbe eingeschliffen. Diese Anordnung hat den Nachtheil, dass der Apparat sehr an Stabilität einbüsst, schwer zu reinigen und unbequem zu wägen ist. Um diese Unzuträglichkeiten zu vermeiden, muss der Apparat vor Allem völlig symmetrisch gebaut sein, d. h. die einzelnen Theile desselben müssen gleichmässig um die Längsachse vertheilt sein, so zwar, dass der Schwerpunkt etwas unterhalb des Mittelpunktes der Längsachse zu liegen kommt. Des Weiteren ist es erforderlich, das Zersetzungsgefäss mit den übrigen Theilen so zu verbinden, dass es leicht und schnell gereinigt und neu beschickt werden kann. Ich glaube, diese Forderungen in der von mir erdachten Construction, soweit es möglich, erfüllt zu haben.

Die nebenstehende Figur zeigt den Apparat[1]) in perspectivischer Ansicht. In das Zersetzungsgefäss A ist der Säurebehälter B und in diesen wiederum das Waschgefäss C eingeschliffen. Der Säurezufluss von B nach A wird nicht durch einen Glashahn, sondern durch das heberförmig gestaltete, durch den Boden von b_1 durchgeschmolzene Rohr b_2 bewirkt. Das an zwei Stellen zu kleinen Kugeln aufgeblasene, an den Hals von B angeschmolzene Rohr b_1 führt die freigewordenen Gase ab. Das Röhrchen b_3 dient zum Ausgleich der entstehenden Druckdifferenzen. Es ist an einer Stelle durchbohrt und kann mit einem kleinen Hohlstöpsel, der ebenfalls an einer Stelle durchbohrt ist, verschlossen werden. Durch entsprechendes Drehen des Hohlstöpsels kann der Zusammenhang mit der äusseren Luft hergestellt oder auch verhindert werden. Die Waschflasche C ist nach bekannter Art construirt. Um das Eintreten grösserer Blasen in die Schwefelsäure zu verhindern, ist das Röhrchen c_1 unten mit einem an mehreren Stellen fein durchlochten Mantel umgeben. Durch den eingeschliffenen Hohlstöpsel c_2 geht ein innen nach aufwärts gebogenes Abzugsrohr.

Die Handhabung des Apparates ist sehr einfach. In A wird die zu zersetzende Substanz mit etwas Wasser gebracht; B wird etwa

[1]) Derselbe ist durch die Firma Alt, Eberhardt und Jäger in Ilmenau zu beziehen.

bis zur halben Höhe des Rohres b_2 mit verdünnter Salzsäure gefüllt und C mit concentrirter Schwefelsäure. An b_1 wird ein kurzes Stück Gummischlauch befestigt, um später die Verbindung mit c_1 herstellen zu können. Endlich ist der Hohlstöpsel bei b_3 so zu drehen,



dass die beiden Durchlochungen über einander stehen. Der Apparat wird nun gewogen, b_1 mit c_1 verbunden und an c_2 (mit Hülfe eines Gummischlauches) kurze Zeit gesaugt. Die Säure fliesst in dünnem

Strahle von *B* nach *A*, doch nur so lange, als der Hohlstöpsel bei b_3 geöffnet ist; der Zufluss hört sofort auf, wenn man durch eine kurze Drehung denselben schliesst. So wie man ihn wieder öffnet, fängt auch wieder der Heber an zu wirken; man kann den Zufluss der Säure also ebenso gut wie mit einem Glashahne reguliren. Das Fehlen eines Glashahnes ist auch ein nicht zu unterschätzender Vorzug des Apparates. Gewiss hat Zulkowsky Recht, wenn er sagt: »Die Glashähne sind unstreitig die schwachen Seiten eines jeden Apparates und dieses umsomehr, je öfter sie benutzt werden«.

Frankfurt a/M. Chem. Labor. des phys. Vereins.

---

205. L. Claisen und E. F. Ehrhardt: Ueber die Darstellung des Acetylacetons und seiner Homologen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 10. April.)

Vor einiger Zeit fand A. Combes[1]), dass das einfachste unter den β-Diketonen, das Acetylaceton oder Diacetylmethan, $CH_2<\begin{smallmatrix}CO.CH_3\\CO.CH_3\end{smallmatrix}$, erhalten werden kann, indem man Aluminiumchlorid auf Acetylchlorid einwirken lässt und die zunächst entstehende Aluminiumverbindung

$$\begin{smallmatrix}CH_3.CO\\CH_3.CO\end{smallmatrix}>CH.CCl_2.O.AlCl_2$$

mit Wasser zersetzt. Dieses Verfahren, so interessant es in theoretischer Hinsicht ist, bietet in der Ausführung einige Unbequemlichkeiten und wir haben daher versucht, ob jenes Diketon sich nicht leichter und mit besserer Ausbeute aus Aceton und Essigäther durch Einwirkung von Natriumäthylat würde bereiten lassen:

$$CH_3.COOC_2H_5 + CH_3.CO.CH_3 = CH_3.CO.CH_2.CO.CH_3 + C_2H_5OH.$$

Einige daraufbezügliche Vorversuche waren, auf Veranlassung des Einen von uns, schon vor anderthalb Jahren von Hrn. L. Fischer angestellt worden, aber mit wenig günstigem Resultat; es hatte sich

[1]) Ann. chim. phys. 1887, S. 199; vergl. auch Gustavson, Journ. für pract. Chem. 37, S. 108.

gezeigt, dass bei der Behandlung des Gemisches mit alkoholischem Natriumäthylat fast nur das Aceton angegriffen und in die bekannten Condensationsproducte übergeführt wird. Der Versuch wurde dann dahin abgeändert, dass wir alkoholfreies feingepulvertes Natriumäthylat in eine ätherische, stark abgekühlte Lösung von Aceton und Essigäther eintrugen, nach einiger Zeit Eiswasser zufügten und die aufschwimmende ätherische Schicht mitsammt den darin gelösten neutralen Condensationsproducten von der wässerig-alkalischen Lösung trennten; letztere, mit Essigsäure angesäuert und mit Kupferacetat versetzt, schied in mässiger Menge einen blauen krystallinischen Niederschlag ab, welcher sich durch seine Zusammensetzung als das erwartete Kupfersalz des Acetylacetons $(C_5H_7O_2)_2Cu$ zu erkennen gab:

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	45.98	45.97	—	pCt.
H	5.36	5.35	—	»
Cu	24.14	23.78	24.03	»

Auf die Beschreibung des Salzes kann hier verzichtet werden, da es inzwischen auch von Combes dargestellt und eingehender studirt worden ist; wir wollen nur bemerken, dass dasselbe Verfahren, die vorherige Abscheidung der Diketone als Kupfersalze, uns auch in den folgenden Fällen gute Dienste geleistet hat, indem es gestattet, die Diketone leicht und vollständig von den gleichzeitig gebildeten neutralen Ketoncondensationsproducten zu trennen.

Eine wesentlich bessere Ausbeute kann, wie sich bei Wiederaufnahme dieser Versuche zeigte, erzielt werden, wenn man statt des Aethers als Verdünnungsmittel überschüssigen Essigäther anwendet und die Einwirkung statt unter Abkühlen in der Wärme vornimmt. Nach folgendem Verfahren haben wir uns in einigen Tagen mehrere Hundert Gramm des Diketons bereiten können. Je 70 g feingepulvertes Natriumäthylat [1]) werden mit 250 ccm Essigäther übergossen und die

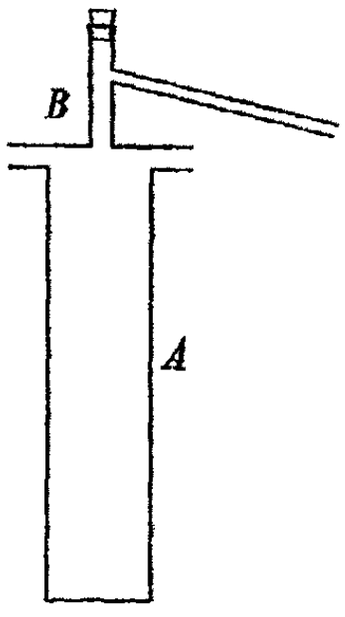
[1]) Bei allen diesen Synthesen ist es zweckmässig, frisch bereitetes Natriumäthylat anzuwenden, welches gleich nach der Darstellung in einem heissen Eisenmörser zerstampft und rasch durch ein feines Sieb geschlagen wird. Das Natriumäthylat lässt sich schlecht aufbewahren, ausser in zugeschmolzenen Glaskolben; es scheint nicht nur Feuchtigkeit, sondern auch Sauerstoff zu absorbiren, wohl unter Bildung von essigsaurem Salz. Zur Darstellung des alkoholfreien (bei 200° im Wasserstoffstrom getrockneten) Productes sind, falls es sich um grössere Mengen handelt, Glasgefässe wenig geeignet, da sie häufig springen und auch kein gleichmässiges Erhitzen der nach dem Abdestilliren des Alkohols hinterbleibenden porösen und die Wärme schlecht leitenden Masse gestatten. Ich habe mich mit Vortheil eines dem bekannten Frankland'schen Zinkäthyldigestor nachgebildeten Kupfercylinders von der hier

Mischung auf dem Wasserbade am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt; hierzu lässt man (so, dass die Flüssigkeit in stetem Sieden verbleibt) eine Lösung von 75 ccm Aceton in 100 ccm Essigäther allmählich zufliessen. Nach einstündigem Erwärmen wird erkalten gelassen, in Eiswasser (etwa $1^1/_2$ L) eingegossen, gut durchgeschüttelt und der aufschwimmende Essigäther von der alkalischen Lösung getrennt. Zu letzterer fügt man nach Ansäuern mit Essigsäure eine concentrirte (heiss gesättigte) Lösung von 100 g Kupferacetat, lässt einige Zeit stehen und saugt den entstandenen Niederschlag von Acetylacetonkupfer an der Pumpe ab. Die Ausbeute an letzterem beträgt für jede Portion etwa 30—40 g.

Noch einfacher kann nach Versuchen, welche Hr. Zedel im letzten Semester anstellte, das Acetylaceton durch Einwirkung von metallischem Natrium auf eine Lösung von Aceton in überschüssigem Essigäther erhalten werden. 5.8 Theile Aceton werden in 30 bis 35 Theilen Essigäther gelöst und der gut abgekühlten Mischung 2.3 Theile Natrium in Form von feinem Draht zugefügt. Das Ganze wird zunächst in der Kälte, dann bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, bis der grösste Theil des Natriums verschwunden ist, und schliesslich noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Die weitere Verarbeitung geschieht in der vorhin beschriebenen Weise. Die Ausbeute an Acetylaceton beträgt gegen 50—60 pCt. vom Gewicht des angewandten Acetons [1]).

---

skizzirten Form bedient, welcher einige Liter fasst und in ein entsprechend geformtes Oelbad eingesenkt und darin erhitzt wird. Derselbe kann durch Asbestzwischenlage und Schrauben mit einem Deckel (*B*) verbunden werden, an welchem einerseits ein Rohr zum Eingiessen der Natriumäthylatlösung und zum nachherigen Ueberleiten des Wasserstoffes, andererseits ein Abzugsrohr für den abdestillirenden Alkohol angelöthet ist. Das Auflösen des Natriums geschieht in einem zweiten Apparate, einem mit Rückflusskühler versehenen Glaskolben, in welchen auch der aus dem Kupferapparat abdestillirende Alkohol immer wieder zurückgegossen und zur Auflösung neuen Natriums verwandt wird. Diese letztere Lösung wird wieder in den Kupferapparat nachgefüllt u. s. w. bis dieser ganz mit trockenem Natriumäthylat angefüllt ist. Auf diese Weise kann man sich, unter Anwendung einer verhältnissmässig geringen Menge Alkohol, in einigen Tagen mehrere Kilo des alkoholfreien Productes bereiten.



Claisen.

[1]) Die Anwendung von reinem Aceton ist in diesem Falle nicht nöthig, wir haben das gewöhnliche Kahlbaum'sche Aceton vom Siedepunkt 56 bis 58° ganz brauchbar gefunden. Der Essigäther hingegen muss alkoholfrei sein, da sonst die Reaction zu stürmisch wird.

Um aus dem Kupfersalz das Diketon selbst darzustellen, wird ersteres noch feucht in Wasser eingetragen, Aether zugegeben und unter stetem Umschütteln so lange verdünnte Schwefelsäure zugefügt, bis das Kupfersalz sich gelöst hat. Das Ausschütteln mit Aether wird noch einigemale wiederholt [1]), worauf man den ätherischen Auszug über Chlorcalcium trocknet und den Aether aus dem Wasserbade abdestillirt. Der Rückstand besteht aus fast reinem Acetylaceton, welches beim Rectificiren innerhalb weniger Grade (bei etwa 135—142°) übergeht. Aus 100 g Kupfersalz wurden in der Regel 60—65 g Acetylaceton erhalten.

Acetyl-Mesityloxyd. — Neben dem Acetylaceton wird, sowohl bei Anwendung von metallischem Natrium wie auch von Natriumäthylat, noch ein zweiter Körper gebildet, welcher ganz ähnliche Eigenschaften wie jenes besitzt, sich auch in Alkalien löst und daher gleichfalls in die durch Zufügen von Eiswasser entstehende alkalisch-wässerige Lösung übergeht [2]). Wenn man letztere, statt sie mit Kupferacetat zu fällen, mit Essigsäure ansäuert, mit Aether ausschüttelt und den ätherischen Auszug der Destillation unterwirft, so steigt, nachdem das Acetylaceton übergegangen ist, das Thermometer rasch bis auf 200°, und aus dem dann noch vorhandenen Rückstand kann durch mehrmaliges Rectificiren ein Körper isolirt werden, welcher als farbloses Oel constant bei 204—206° siedet und die Zusammensetzung $C_8H_{12}O_2$ besitzt.

	Berechnet	Gefunden
C	68.57	68.02 pCt.
H	8.57	8.75 »

Dieser Körper zeigt alle Charaktere eines β-Diketons; er löst sich in wässerigen Alkalien und wird durch Säuren wieder abgeschieden; mit Eisenchlorid giebt er in alkoholischer Lösung eine intensive Rothfärbung; Kupferacetat fällt aus seiner wässerig-alkoholischen Lösung ein schön krystallinisches, olivengrünes Kupfersalz, welches bei 123° schmilzt und in warmem Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn leicht löslich ist. Die Analyse dieses Salzes führte zu der der Zusammensetzung des Oels entsprechenden Formel $C_{16}H_{22}O_4Cu$ resp. $(C_8H_{11}O_2)_2Cu$:

	Berechnet	Gefunden
C	56.30	56.00 pCt.
H	6.45	6.67 »
Cu	18.48	18.61 »

[1]) Nach Combes kann das Acetylaceton leichter durch Chloroform der wässerigen Lösung entzogen werden.

[2]) Dieser Körper wird zwar auch durch Kupferacetat gefällt, aber nur aus concentrirter Lösung; verfährt man wie oben angegeben, so besteht der Niederschlag fast nur aus Acetylacetonkupfer, während dieses zweite Diketon in Lösung bleibt.

Es liegt also ein Körper vor, der aus zwei Molekülen Aceton und einem Molekül Essigäther durch gleichzeitigen Wasser- und Alkoholaustritt entstanden ist:

$$2\,C_3H_6O + CH_3 . COOC_2H_5 = C_8H_{12}O_2 + C_2H_5 . OH + H_2O.$$

Da *immer* ein Theil des Acetons in Mesityloxyd verwandelt wird, lag es am nächsten anzunehmen, dass diese zweite Verbindung durch Einwirkung des Essigäthers auf zunächst entstandenes Mesityloxyd gebildet worden sei:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CO \\ CH : C(CH_3)_2 \end{matrix} + COOC_2H_5 . CH_3 = \begin{matrix} CH_2 . CO . CH_3 \\ CO \\ CH : C(CH_3)_2 \end{matrix} + C_2H_5 . OH.$$

Es wurde daher die Einwirkung von Natriumäthylat (resp. Natrium, welches auch in diesem Falle geeigneter ist) auf ein Gemenge von Essigäther und Mesityloxyd untersucht und dabei ein Körper erhalten, der sich durch seinen Siedepunkt, den Schmelzpunkt des Kupfersalzes und alle sonstigen Eigenschaften als vollkommen identisch mit dem erstgewonnenen Producte erwies. Die Verbindung ist also in der That nichts anderes als Acetmesityloxyd oder Acetylangelicylmethan, $CH_2 \begin{matrix} CO . CH_3 \\ CO . C_4H_7 \end{matrix}$.

Was die gleichzeitig gebildeten Condensationsproducte des Acetons betrifft, so konnte ausser Mesityloxyd und Isophoron[1]) noch ein dritter Körper isolirt werden, welcher bei 238—242° siedet, das spec. Gewicht 0.935 besitzt und nach der Formel $C_{12}H_{18}O$ zusammengesetzt ist.

	Berechnet	Gefunden
C	80.90	80.70 pCt.
H	10.11	10.02 »

Dieser Körper, vielleicht identisch mit dem von Pinner[2]) beschriebenen und als Nebenproduct bei der Phorondarstellung erhaltenen Xyliton, ist ein Condensationsproduct des Mesityloxyds; er entsteht

[1]) Pinner, welcher die Identität des durch Salzsäure aus Aceton erzeugten Mesityloxyds mit dem durch Alkalien gebildeten nachwies, glaubt daraus auch auf die Identität der beiden Phorone schliessen zu dürfen. Mir scheint indess dieses durch Natriumäthylat entstehende flüssige Phoron wesentlich andere Eigenschaften zu besitzen als die mittelst Salzsäure zuerst von v. Baeyer dargestellte krystallinische Verbindung. Es siedet höher, hat einen anderen Geruch und scheint sich auch in chemischer Beziehung anders zu verhalten als das krystallinische Acetophoron.

[2]) Diese Berichte XV, 589.

in reichlicher Menge, wenn man auf letzteres in ätherischer Lösung einige Zeit Natriumäthylat einwirken lässt. Seine Bildung kann also durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$2\,C_6H_{10}O = C_{12}H_{18}O + H_2O.$$

Ein diacetylirtes Aceton $CO\begin{matrix}CH_2.CO.CH_3\\CH_2.CO.CH_3\end{matrix}$ konnte (trotz des grossen Ueberschusses von Essigäther, den wir bei unseren Versuchen anwandten) in den Reactionsproducten nicht aufgefunden werden. Schon in früheren Abhandlungen wurde auf die bemerkenswerthe Thatsache hingewiesen, dass, nachdem in die eine Methylgruppe des Acetons ein Säurerest eingeführt worden ist, der Wasserstoff der anderen Methylgruppe an Reactionsfähigkeit bedeutend verloren hat und nicht oder nur schwierig mehr gegen organische Radicale ausgetauscht werden kann. Gegen Aldehyde verhält sich das Aceton bekanntlich anders, indem der Wasserstoff beider Methylgruppen leicht durch Aldehydreste ersetzbar ist.

Im Anschluss an diese Versuche haben wir noch das Verhalten einiger anderer aliphatischer Ketone gegen Essigäther studirt, und zwar zunächst solcher, welche entsprechend der Formel $R.CH_2.CO.CH_3$ einerseits eine Methyl- und andererseits eine Methylengruppe mit dem Carbonyl verbunden enthalten. Bei den kohlenstoffreicheren dieser Körper, namentlich beim Methylhexylketon, musste das Verfahren etwas abgeändert werden, da die höhermolecularen Diketone schwächere Säuren sind als das Acetylaceton und in Folge dessen nur zum Theil in die durch Zufügen von Eiswasser entstehende alkalische Lösung eingehen, während die grössere Menge in der aufschwimmenden Essigätherschicht gelöst verbleibt. Es wurde daher, ohne die letztere zu entfernen, mit Essigsäure angesäuert, die aufschwimmende Schicht abgehoben, noch einige Male mit Aether ausgeschüttelt und die vereinigten Aether- und Essigätherlösungen aus dem Wasserbade abdestillirt. Der Rückstand wurde in wässrigem Alkohol gelöst, mit Kupferacetat versetzt und aus dem Kupfersalz in der bereits angegebenen Weise das Diketon dargestellt.

Acetylirtes Methyläthylketon $CH_2\begin{matrix}CO.C_2H_5\\CO.CH_3\end{matrix}$ oder Acetylpropionylmethan ist ein farbloses, bei 158° siedendes Oel, dessen specifisches Gewicht (bei 15°) 0.9538 beträgt. Die Kupferverbindung, $(C_6H_9O_2)_2Cu$, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, bildet feine blaue Nadeln, welche bei 179° schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
C	49.83	49.86 pCt.
H	6.23	6.60 »
Cu	21.80	21.98 »

Acetylirtes Methylpropylketon $CH_2 \begin{matrix} CO . C_3H_7 \\ CO . CH_3 \end{matrix}$ oder Acetylbutyrylmethan. Farbloses Oel, Siedepunkt 174—175°, specifisches Gewicht bei 15° 0.9411. Zerfällt beim Kochen mit Alkalien hauptsächlich in essigsaures und buttersaures Salz. Das Kupfersalz, blaue Nadeln, schmilzt bei 160—161°.

Die Analyse des Diketons ergab folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
C	65.63	65.52	66.00 pCt.
H	9.37	9.51	9.66 »

Zum Vergleich mit dem weiter unten erwähnten Butyrylaceton wurde noch die Benzolazoverbindung des Diketons

$$C_6H_5 . N_2 . CH < \begin{matrix} CO . C_3H_7 \\ CO . CH_3 \end{matrix}$$

dargestellt; dieselbe krystallisirt in gelben, bei 55° schmelzenden Prismen.

	Ber. für $C_{13}H_{16}N_2O_2$	Gefunden
N	12.07	12.26 pCt.

Acetylirtes Methylhexylketon $CH_2 \begin{matrix} CO . C_6H_{13} \\ CO . CH_3 \end{matrix}$ oder Acetylheptoylmethan. Flüssig; Siedepunkt 228—229°. Das Kupfersalz, wie die vorhergehenden von blauer Farbe und krystallinisch, schmilzt[1]) bei 122° und hat die Zusammensetzung $(C_{10}H_{17}O_2)_2Cu$.

---

[1]) Die Schmelzpunkte der Kupfersalze nehmen mit steigendem Molecargewicht immer mehr ab:

Kupfersalz des	Diacetylmethans,	bei 200° noch fest	
» »	Acetylpropionylmethans,	Schmelzp.	179°
» »	Acetylbutyrylmethans,	»	161°
» »	Acetylheptoylmethans,	»	122°

Das Nämliche ist bei den halbaromatischen, halbaliphatischen Diketonen der Fall:

Kupfersalz von	Acetylacetophenon,	Schmelzp.	190°
» »	Propionylacetophenon,	»	148°
» »	norm. Butyrylacetophenon,	»	133°
» »	Isobutyrylacetophenon,	»	114°

	Berechnet	Gefunden
C	59.85	60.02 pCt.
H	8.48	8.54 »
Cu	15.71	15.97 »

Bei der Formulirung dieser Diketone ist angenommen worden, dass der Acetylrest immer in die Methyl- und nicht in die Methylengruppe des Ketons eintritt, was a priori allerdings sehr wahrscheinlich ist, da nach früher mitgetheilten Erfahrungen der Wasserstoff der ersteren Gruppe sehr viel beweglicher und leichter austauschbar ist als der der letzteren. Um dies indess auch in einem der vorigen Fälle mit Sicherheit nachzuweisen, haben wir noch die Einwirkung des Buttersäureäthers auf Aceton studirt, wobei die Reaction nur im Sinne folgender Gleichung verlaufen kann:

$$1.\ C_3H_7 . COOC_2H_5 + CH_3 . CO . CH_3 = (C_3H_7 . CO) . CH_2 . CO . CH_3 + C_2H_5 . OH.$$

Zwischen Essigäther und Methylpropylketon hingegen wäre ausser der oben angenommenen Umsetzung:

$$2.\ CH_3 . COOC_2H_5 + CH_3 . CO . C_3H_7 = (CH_3 . CO) . CH_2 . CO . C_3H_7 + C_2H_5 . OH$$

noch eine zweite denkbar, derart, dass der Acetylrest in die Methylengruppe eintritt:

$$3.\ CH_3 . COOC_2H_5 + C_3H_7 . CO . CH_3 = (CH_3 . CO) . C_3H_6 . CO . CH_3 + C_2H_5 . OH.$$

Im ersteren Falle müsste, wie leicht ersichtlich, das acetylirte Methylpropylketon identisch sein mit dem aus Aethylbutyrat und Aceton nach Gleichung 1. entstehenden Butyrylaceton, im letzteren Falle von demselben verschieden. Die Untersuchung hat nun gezeigt, dass die auf die eine und andere Weise erzeugten Körper vollkommen identisch sind; das Butyrylaceton siedet bei 174°; seine Kupferverbindung schmilzt bei 161°, seine Benzolazoverbindung bei 55°. Damit ist also sicher nachgewiesen, dass die Umsetzung in der oben angenommenen Weise vor sich geht.

Um festzustellen, ob Methylengruppen überhaupt im Stande sind, in gleicher Weise wie die Methylgruppen ein Wasserstoffatom gegen Säurereste auszutauschen, haben wir noch das Verhalten des Diäthylketons gegen Essigäther studirt und gefunden, dass beide Körper sich allerdings unter geeigneten Bedingungen nach der Gleichung

$$CH_3 . COOC_2H_5 + \overset{CH_3}{\dot{C}H_2} . CO . C_2H_5 = CH_3 . CO . \overset{CH_3}{\dot{C}H} . CO . C_2H_5 + C_2H_5 . OH$$

zu einem Diketon, einem unsymmetrischen Acetylpropionyläthan, $CH_3.CH\begin{matrix}CO.CH_3\\CO.C_2H_5\end{matrix}$, verbinden. Dieser Körper, ein farbloses, bei 167 – 170° siedendes Oel, ist indess schwerer zu erhalten und namentlich auch schwieriger zu reinigen als die im vorigen beschriebenen Diketone. Wie leicht begreiflich, wird durch die Einwirkung des Natriums ein Theil des überschüssig angewandten Essigäthers in Acetessigäther verwandelt, welcher in allen vorigen Fällen durch Ausfällung des Diketons als Kupfersalz unschwer beseitigt werden konnte, da Acetessigäther bekanntlich nur mit ammoniakalischer Kupferlösung, nicht aber mit Kupferacetat ein Kupfersalz liefert. In diesem Falle nun zeigte sich, dass die durch Zufügen von Eiswasser zu dem Reactionsgemisch bereitete Lösung nach Ansäuern und Zufügen von Kupferacetat überhaupt keine Fällung gab. Es blieb also nichts übrig, als das Diketon mit Aether zu extrahiren und durch häufig wiederholte Destillation von dem nur wenig höher siedenden Acetessigäther so gut wie möglich zu trennen. Als wir es dann in wässerigem Alkohol lösten und ammoniakalische Kupferoxydlösung zufügten, fiel ein schön krystallinisches, blaues, bei 192° schmelzendes Kupfersalz aus, welches durch Umkrystallisiren aus einer Mischung von Benzol und Ligroïn von etwas beigemengtem Acetessigätherkupfer leicht getrennt werden konnte und sich bei der Analyse als die erwartete Verbindung $(C_7H_{11}O_2)_2Cu$ zu erkennen gab:

	Berechnet	Gefunden
C	52.99	52.84 pCt.
H	6.94	7.18 »
Cu	19.88	19.11 »

Der Umstand, dass das Acetylpropionyläthan, im Gegensatz zu den anderen Diketonen, mit Kupferacetat kein Kupfersalz bildet, ist von Interesse, wenn man damit das Verhalten vergleicht, welches andere die Atomcombination —CO—C—CO— enthaltende Verbindungen gegen Kupferacetat resp. ammoniakalisches Kupferoxyd zeigen. Aus Malonsäureäther kann bekanntlich überhaupt kein Kupfersalz erhalten werden; Acetessigäther liefert ein solches nur mit ammoniakalischer Kupferlösung, während die Diketone $R.CO.CH_2.CO.R$ und die Ketoaldehyde $R.CO.CH_2.COH$ schon durch Kupferacetat gefällt werden. Vom Malonsäureäther aufwärts bis zu den Ketoaldehyden zeigt sich also eine stete Zunahme des sauren Charakters, was übereinstimmt mit den Schlussfolgerungen, die schon vor längerer Zeit von dem Einen von uns aus dem Verhalten dieser Verbindungen gegen Aldehyde abgeleitet wurden. Damals schon wurde

hervorgehoben, dass durch Säureradicale wie Acetyl oder Benzoyl der Wasserstoff einer anliegenden Methyl- oder Methylengruppe viel stärker beeinflusst wird als durch die Carboxäthylgruppe und daraus geschlossen, dass von den drei Verbindungen

$$CH_2\begin{cases}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{cases}\qquad CH_2\begin{cases}CO.CH_3\\COOC_2H_5\end{cases}\qquad CH_2\begin{cases}CO.CH_3\\CO.CH_3\end{cases}$$

die letzte (damals noch nicht bekannte) die stärkste Säure sein müsste, wie dies durch die nachfolgenden Untersuchungen von E. Fischer, A. Combes und L. Claisen vollkommen bestätigt worden ist.

Damals wurde auch bereits auf die eigenthümliche Thatsache aufmerksam gemacht, dass, wenn in die Atomgruppirung —CO—CH_2—CO— ein Alkylrest eintritt, das noch vorhandene Wasserstoffatom in seiner Reactionsfähigkeit sehr beeinträchtigt erscheint und viel schwerer gegen Metalle oder organische Radicale ausgetauscht werden kann. Benzaldehyd, welcher sich äusserst leicht mit Acetessig- und Malonsäureäther verbindet, wirkt auf Aethylacetessigäther und Aethylmalonsäureäther nicht oder in ganz anderer Weise ein. Acetessigäther ist in Alkalien leicht, Aethylacetessigäther nur schwierig und in einem grossen Ueberschusse löslich. Aehnliche Beobachtungen sind in neuerer Zeit von V. Meyer für die die Atomcombination $C_6H_5 . CH_2 . CO$ enthaltenden Körper gemacht worden; die an sich schon ziemlich geringe Neigung zur Salzbildung, welche diese Verbindungen zeigen, erlischt vollständig, nachdem ein Wasserstoffatom der Methylengruppe durch einen Alkylrest ersetzt ist. Am deutlichsten indess tritt dieser die sauren Eigenschaften herabstimmende Einfluss des Alkylrestes in der verringerten Neigung zur Bildung von Kupfersalzen hervor. Während Acetessigäther wenigstens durch ammoniakalisches Kupferoxyd gefällt wird, giebt Aethylacetessigäther auch damit keine Fällung mehr. Während die Diketone, $CH_2<^{CO.R}_{CO.R}$, als starke Säuren, Kupferacetat zu zerlegen im Stande sind, vermögen dies die alkylirten Diketone, $R.CH<^{CO.R}_{CO.R}$, nicht mehr; sie geben (und auch nicht einmal alle) eine Fällung mit ammoniakalischem Kupferoxyd. Erst in den Ketoaldehyden, $CH_2<^{CO.H}_{CO.R}$, welche das stärkste unter den einwerthigen Säureradicalen (Formyl) enthalten, ist dieser Einfluss der Formylgruppe bedeutend genug, um die abschwächende Wirkung eines eingeführten Alkylrestes soweit aufzuheben, dass auch die monoalkylirten Ketoaldehyde, $R.CH<^{COH}_{CO.R}$, zum Theil wenigstens durch

Kupferacetat gefällt werden. Einen Körper der letzteren Art, $CH_3.CH<^{COH}_{CO.C_2H_5}$, hat kürzlich Hr. Meyerowitz aus Diäthylketon und Ameisenäther dargestellt und gefunden, dass derselbe schon durch Kupferacetat in eine grüne, krystallinische Kupferverbindung, $(C_6H_9O_2)_2Cu$, übergeführt wird.

Aus diesen und anderen später mitzutheilenden Beobachtungen glauben wir schliessen zu dürfen, dass hinsichtlich ihrer Wirkung auf den Wasserstoff benachbarter Methyl- und Methylengruppen die Radicale Phenyl, Carboxäthyl, Benzoyl, Acetyl und Formyl eine aufsteigende Reihe bilden, deren erstes Glied (Phenyl) den schwächsten und deren letztes (Formyl) den stärksten Einfluss auf den benachbarten Wasserstoff ausübt. Bemerkenswerth ist übrigens, dass gerade die stärksten Säureradicale wie Formyl und Aethoxalyl, $(CO.CO_2C_2H_5)$, sich am leichtesten in Ketone einführen lassen, während die Aether schwächerer Säuren sich viel indifferenter verhalten. So hat es uns bisher nicht gelingen wollen, Aceton mit Kohlensäureäther in glatter Weise zu Acetessigäther zu verbinden.

---

206. Edgar F. Smith: Oxydationsversuche mittels des galvanischen Stromes.

(Eingegangen am 8. April.)

Bei meinen Arbeiten über die Abscheidung und Trennung der Metalle durch den galvanischen Strom kam mir der Gedanke: Wäre es nicht möglich, mit Hülfe desselben Chrom, Schwefel und andere Elemente in ihre höheren, leicht bestimmbaren Oxydationsstufen überzuführen?

Es gelang in der That, den Schwefel eines Kupferkieses in Schwefelsäure umzuwandeln und zwar in folgender Weise: Etwa 10 g festes Aetzkali wurden in einem kleinen Nickeltiegel vorsichtig erhitzt, bis keine Wasserdämpfe mehr entwichen, und dann durch eine ganz kleine Flamme eben im Schmelzen erhalten. Der Tiegel wurde jetzt mit dem positiven Pol der Batterie verbunden, während der als negative Elektrode dienende Platindraht gerade unter die Oberfläche des geschmolzenen Kalis tauchte. Auf diese wurde dann das gepulverte Mineral gebracht. Sobald der Stromkreis geschlossen war, machte sich eine lebhafte Reaction bemerkbar, so dass kleine Theilchen umhergeschleudert wurden. Es ist deshalb nothwendig, den Tiegel

mit einem Uhrglase bedeckt zu halten, das mit einer Oeffnung für den Poldraht versehen ist.

Nachdem die Einwirkung etwa 10 Minuten gedauert hatte, wurde der Strom unterbrochen und die Schmelze, nach hinreichender Abkühlung, mit Wasser behandelt und damit erwärmt. Die von den ungelösten Oxyden abfiltrirte Lösung war durch etwas Kupfer blau gefärbt. Beim Ansäuern mit Salzsäure liessen sich weder schweflige Säure noch Schwefelwasserstoff bemerken. Es war deshalb anzunehmen, dass der ganze Schwefel in diesem Falle zu Schwefelsäure oxydirt worden war. Sie wurde in üblicher Weise mit Chlorbaryum gefällt: der Niederschlag war nach dem Glühen rein weiss.

Ich führte nun verschiedene quantitative Bestimmungen aus. 0.1734 g Kupferkies in der beschriebenen Weise behandelt, lieferten 0.4086 g Baryumsulfat entsprechend 32.35 pCt. Schwefel. Eine Probe desselben mit Salpetersäure und chlorsaurem Kali hatte 32.54 pCt. Schwefel ergeben.

Die Stromstärke war in diesem Falle 1 Ampère, die Dauer der Einwirkung 10 Minuten. Wie zuvor war etwas Kupfer mit in die wässrige Lösung gegangen, doch war dieselbe frei von Eisen. Der Rückstand löst sich leicht in Salzsäure bis auf eine kleine Menge metallischen Kupfers, das sich indessen an der Farbe leicht erkennen lässt. In einigen Fällen zeigte sich auch etwas metallisches Eisen an der negativen Elektrode. Es schien mir nicht unwahrscheinlich, dass diese metallischen Niederschläge geringe Mengen des Minerals einschliessen und so der Wirkung des Stromes entziehen möchten; um dieses zu verhindern, liess ich den Strom noch mehrere Minuten in der entgegengesetzten Richtung kreisen. Es stellte sich heraus, dass diese Vorsichtsmaassregel zwar beim Kupferkies überflüssig, absolut nothwendig aber in anderen Fällen ist.

Ein anderer Kupferkies ergab die Resultate:

(1.) 29.9 pCt. (2.) 30.11 pCt., (3.) 29.70 pCt. Schwefel.

Die angewandten Mengen betrugen:

(1.) 0.1528 g, (2.) 0.1445 g, (3.) 0.1082 g.

Zur Zersetzung dienten 10 g Kalihydrat und ein Strom von 1 Ampère, der 10 Minuten einwirkte. Für grössere Mengen des Minerals muss die Alkalimenge entsprechend vergrössert werden.

Vortheile der Methode sind die Zeitersparniss bei der Oxydation und die Reinheit der Sulfatlösung von Oxyden der Schwermetalle, namentlich von Eisenoxyd.

Allerdings ist ein constanter Strom von 1 Ampère nicht in jedem chemischen Laboratorium leicht zu beschaffen.

Versuche, auch den Schwefel im Eisenkies auf diese Weise zu oxydiren, sind bis jetzt ohne Erfolg geblieben; nur etwa die Hälfte

des Schwefels gelang es mir in Schwefelsäure zu verwandeln, selbst bei einhalbstündiger Wirkung des Stromes. Ich habe Grund zu hoffen, dass durch eine Abänderung der Versuchsbedingungen auch hier die Methode zum Ziele führen wird. Die Versuche über den Eisenkies, sowie auch über andere Sulfide sollen fortgesetzt werden.

Meine ersten Oxydationsversuche stellte ich nicht mit den obengenannten Schwefelmetallen, sondern mit Chromeisenstein an. Es wurde in genau der gleichen Weise wie beschrieben verfahren. In zwei Fällen erhielt ich etwa 53 pCt. Chromoxyd in einer Sorte, die nach einer anderen Methode 54 pCt. gegeben hatte. Meine Versuche über dieses Mineral sind noch nicht abgeschlossen; wie es scheint, treten hier störende Nebenwirkungen des Stromes auf und sind noch die Bedingungen zu ermitteln, diese zu beseitigen oder wenigstens auf ein Minimum zu reduciren.

Zu den Zersetzungen wurden sowohl Nickel- wie Eisentiegel, beim Chromit auch Platintiegel verwendet. Zweckmässig erscheint es, dieselben etwa 2 Zoll hoch und $1^1/_2$ Zoll breit zu wählen.

Zum Schlusse sage ich Herrn D. L. Wallace für seine werthvolle Hülfe meinen besten Dank.

University of Pennsylvania.

---

207. W. Ostwald: Ueber die Einheit der Atomgewichte.

(Eingegangen am 12. April.)

Es haben sich in letzter Zeit wieder die Stimmen gemehrt, welche für die Annahme des Atomgewichts des Sauerstoffs O = 16 abgegeben worden sind. Nachdem aber von so beachtenswerther Seite, wie im Aprilheft der Berichte von Loth. Meyer und K. Seubert (S. 872) geschehen, ein Votum dagegen geltend gemacht worden ist, scheint es mir nicht unangemessen, auf das voraussichtliche Ergebniss der über diese Frage geführten Verhandlungen schon jetzt hinzuweisen, um möglicherweise dadurch die Dauer derselben zum Vortheil der Sache abzukürzen.

In den messenden Wissenschaften ist der vorliegende Streit über die Einheit nicht der erste solcher Art. Es ist schon früher nöthig gewesen, eine Einigung über die Einheit der Länge, sowie über die

Einheit des elektrischen Widerstandes zu erzielen. In beiden Fällen befand man sich in ganz ähnlicher Lage, wie gegenwärtig in der Chemie. Die theoretische Definition war gegeben, ihre praktische Ausführung liess sich aber nur mit einer weit geringeren Genauigkeit bewerkstelligen, als der Feinheit der entsprechenden Messungen entsprach.

Das Meter sollte der zehnmillionste Theil des Erdquadranten sein. Die Bestimmungen dieser Grösse aus astronomisch-geodätischen Untersuchungen involvirten aber bedeutend grössere Fehler, als der Vergleich zweier Meterstäbe mit sich bringt. Hat man nun, entsprechend dem, was L. Meyer und K. Seubert für die Chemie vorschlagen, den »zur Zeit wahrscheinlichsten« Werth genommen und sich vorbehalten, nach jedesmaliger genauerer Bestimmung dieser Einheit die davon abhängigen Werthe zu ändern? Keineswegs. Man hat den vorhandenen Meterstab als Einheit angenommen und begnügt sich mit der Definition, dass diese Einheit nahezu der zehnmillionste Theil des Erdquadranten sei. Es ist einleuchtend, dass dies bei weitem die glücklichste Lösung des Problems war, denn daran, dass die Einheit gerade die gewünschte Beziehung zum Erdmeridian habe, liegt nicht viel, alles aber liegt daran, dass die Einheit mit derselben Genauigkeit definirt ist, mit welcher Längenmessungen überhaupt ausgeführt werden können.

Ein noch mehr der letzten Zeit angehöriges Beispiel ist die Bestimmung des »legalen Ohm«. Die theoretische Definition desselben als 109 absoluter elektromagnetischer Einheiten ist gar keinem Zweifel ausgesetzt. Die praktische Herstellung dieser Einheit hat aber verschiedenen Physikern Resultate ergeben, welche noch in neuerer Zeit um fast $^1/_2$ pCt. von einander abwichen. Widerstandsmessungen aber lassen sich leicht auf 0.1 pCt., mit einiger Mühe noch etwa hundertmal genauer ausführen. Hat der Elektriker-Congress beschlossen, ein »zur Zeit wahrscheinlichstes« Ohm, etwa einen Mittelwerth der damals vorliegenden Messungen mit Rücksicht auf ihr Gewicht anzunehmen? Keineswegs; sondern die damals versammelten hervorragendsten Vertreter des Faches haben einen Werth angenommen, der ziemlich sicher falsch ist, der aber den Vorzug hat, mit jeder erforderlichen Genauigkeit herstellbar zu sein. Auf Grund des Ergebnisses, dass der Widerstand eines theoretischen Ohms ziemlich nahe durch den eines Quecksilberfadens von 1 qcm Querschnitt und 106 cm Länge bei 0° dargestellt wird (wahrscheinlich ist er um 0.2 grösser) beschlossen sie, dass mit dem Namen Ohm der obengenannte Widerstand von 106 cm Quecksilber bezeichnet werden solle, und überliessen es den Physikern, gegebenen Falls, wo es sich um absolute Werthe handelt, die erforderliche Rücksicht auf den jeweiligen wahrscheinlichsten Werth zu nehmen.

Ganz in derselben Lage ist gegenwärtig die Chemie. Die praktische Einheit der Atomgewichte ist unbestritten der Sauerstoff, und die Zahlen, welche für das Verhältniss zwischen Sauerstoff und Wasserstoff gefunden sind, schwanken um fast ein Procent (ich erinnere daran, dass aus Stas' Messungen über die Beziehungen zwischen Silber und Chlorammonium O = 15.84 folgt). Andererseits sind die Atomgewichte von 10 Elementen durch Stas mit einer etwa hundertmal grösseren Genauigkeit in Bezug auf Sauerstoff bestimmt. Unter solchen Umständen scheint es mir eine, man verzeihe das Wort, Barbarei, durch Festhalten an der willkürlichen Annahme, dass Wasserstoff die Einheit der Atomgewichte sein solle, die fraglichen Zahlen mit einer unnöthigen Fehlergrenze vom zehn- bis hundertfachen Betrage zu behaften.

Was wird nun eigentlich durch Festhalten an der Annahme H = 1 gewonnen? Nichts! Weder der Ausdruck der Volumverhältnisse der Gase noch irgend ein anderes stöchiometrisches Gesetz erlangt irgend eine einfachere Gestaltung dadurch. Es ist ewig schade, dass man die von dem Manne, der mehr Atomgewichtsbestimmungen als jeder andere Sterbliche ausgeführt hat, dass man die von Berzelius getroffene Wahl O = 100 aufgegeben hat. Will man aber auch den Sauerstoff nicht wieder gleich 100 setzen, so scheint es doch unabweisbar, ihn in seine Würde als Grundelement, auf welches alle Atomgewichte bezogen sind, wieder einzusetzen. Thatsächlich hat er ja diese Stellung stets behauptet, und nur eine Zeit, welcher die Rücksicht auf die Genauigkeit der numerischen Definitionen ferner lag, als die Hervorhebung der damals neu gewonnenen theoretischen und hypothetischen Anschauungen hat mit den falschen theoretischen Ideen des schwedischen Forschers die von ihm gewählte einzig richtige, weil unmittelbar aus der Beschaffenheit des Experimentes geschöpfte Bezugseinheit der Atomgewichte beseitigen können.

Uns bleibt gegenwärtig nur übrig, die durch die Praxis der Atomgewichtsbestimmungen selbst geforderte Einheit des Sauerstoffatoms wieder herzustellen, ohne dabei mehr an dem Vorhandenen zu ändern, als nöthig ist. Dies geschieht nun in der That am besten durch die Annahme des von allen neuerdings verlautbarten Stimmen (mit Ausnahme derer von L. Meyer und K. Seubert) befürworteten Vorschlages, als willkürliche Einheit der Atomgewichte O = 16 zu setzen. Im Gegensatz zu den von den Genannten ausgesprochenen Resultaten muss man sagen:

1. Das Verhältniss der Atomgewichte H : O ist mit einer Unsicherheit von mindestens 0.3 pCt. behaftet, welche durch die neueren Forschungen nicht beseitigt worden ist.

2. Da die thatsächliche Norm für die Auswerthung der Atomgewichte aller anderen Elemente der Sauerstoff ist, so ist es durch nichts gerechtfertigt, wenn diese Norm nicht als solche behandelt wird. Von den möglichen Werthen, welche man für den Sauerstoff wählen könnte, empfiehlt sich am meisten O=16.000.

Leipzig, im April 1889. Physik.-chem. Laboratorium.

---

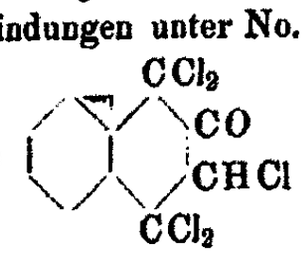
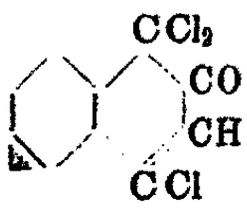
208. Th. Zincke: Ueber die Einwirkung von Chlor auf β-Naphtol.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

Vierte Mittheilung.

(Eingegangen am 29. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. v. Dechend.)

Ueber α-Pentachlor-β-ketohydronaphtalin und über eine Verbindung von Tetrachlor-β-ketonaphtalin mit Hexachlor-β-ketohydronaphtalin von Th. Zincke und O. Kegel.

In unserer ersten Mittheilung [1]) über die Einwirkung von Chlor auf β-Naphtol haben wir bei der Zusammenstellung der erhaltenen Verbindungen unter No. XII auch ein Pentachlorketohydronaphtalin  aufgeführt, welches durch Einwirkung von Chlor auf das α-Trichlorketon  in essigsaurer Lösung erhalten worden war.

Bei eingehender Untersuchung aber und aufmerksam gemacht durch verschiedene Beobachtungen haben wir dieses Pentachlorketoderivat mit Sicherheit als eine Verbindung von Tetrachlor-β-ketonaphtalin mit Hexachlor-β-ketohydronaphtalin erkannt und deshalb bei der Fortsetzung unserer Mittheilungen [2]) das α-Pentachlor-β-ketohydronaphtalin vorläufig aus der Reihe der be-

[1]) Diese Berichte XXI, 3378.
[2]) Diese Berichte XXI, 3552.

kannten Ketochloride des β-Naphtols gestrichen, wenn auch die Hoffnung, dasselbe noch darstellen zu können, keineswegs aufgegeben wurde.

In der That ist es uns jetzt gelungen des α-Pentachlor-β-ketohydronaphtalins habhaft zu werden; wir haben es ohne Schwierigkeit aus dem oben erwähnten α-Trichlorketon darstellen können, aber nicht in essigsaurer Lösung, sondern in Schwefelkohlenstofflösung; die allgemeinen Beziehungen sind also genau so, wie wir sie früher [1]) entwickelt haben; eine Spaltung des Pentachlorids mit wässrigem Alkali in der angegebenen Richtung [2]) hat sich aber nicht erreichen lassen.

Bei Gegenwart von Essigsäure ist das α-Pentachlorketon nicht beständig, es verliert Salzsäure und geht in das Tetrachlorketon $C_6H_4\begin{cases}CCl_2-CO\\CCl=CCl\end{cases}$ über; seine Darstellung in essigsaurer Lösung ist daher nicht möglich.

Diese leichte Zersetzlichkeit konnten wir nicht wohl voraussetzen, wir mussten vielmehr annehmen, dass mit derselben Leichtigkeit, mit welcher aus dem β-Trichlorketon $C_6H_4\begin{cases}CCl_2-CO\\CH=CCl\end{cases}$ das β-Pentachlorid $C_6H_4\begin{cases}CCl_2-CO\\CHCl-CCl_2\end{cases}$ erhalten wird, sich aus der isomeren α-Verbindung das zugehörige Pentachlorid werde darstellen lassen. Und da wir in Eisessiglösung einheitliche, gut charakterisirte Krystalle erhielten, in welchen auf 10 Atome Kohlenstoff 5 Atome Chlor enthalten waren, so kam uns kein Gedanke, dass wir eine Verbindung von zwei verschiedenen Ketonen — einem Tetrachlor- und einem Hexachlorketon — und nicht ein einheitliches Pentachlorketon unter Händen hatten.

Auch die Reactionen liessen dieses nicht gleich erkennen; mit Zinnchlorür und mit Anilin erhielten wir Umsetzungen, wie wir sie bei einem derartigen Pentachlorketon erwarten durften und erst das genaue Studium der Einwirkung von Alkali zeigte uns unseren Irrthum. Würde diese Reaction versagt haben, so hätten wir noch lange jenes Gemisch für ein α-Pentachlorketon halten können und wäre dann zufällig auch die Einwirkung von Chlor auf das α-Trichlorketon in Schwefelkohlenstofflösung versucht worden, so würde man zu einem zweiten α-Pentachlorketon gekommen sein, ohne eine Erklärung für die Isomerie geben zu können.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 3380.

[2]) Diese Berichte XVI, 3383.

Einiges Interesse verdienen die hier beobachteten Verhältnisse jedenfalls und lassen wir deshalb den Gang der Untersuchung des vermeintlichen Pentachlorids etwas ausführlicher folgen.

Beim Behandeln mit Zinnchlorür in essigsaurer Lösung entstand in richtiger Ausbeute Trichlor-β-naphtol; mit Anilin unter Abspaltung von Salzsäure Anilidochloroxynaphtochinon (Schmelzpunkt 253°), ein uns so gut bekannter Körper, dass wir uns mit einem Reagenzrohrversuch begnügten und die Quantität des entstandenen Productes nicht weiter bestimmten. Beim Behandeln mit verdünntem Alkali trat anscheinend keine andere Wirkung ein, als dass die gelbe Farbe unseres Pentachlorids in eine weisse überging; mit concentrirtem Alkali, unter gleichzeitigem Zusatz von etwas Alkohol, liess sich jedoch, wenn auch nicht ganz leicht, Lösung und damit Spaltung erreichen. Die alkalische Lösung enthielt zwei Säuren: Dichlorindenoxycarbonsäure, $C_6H_4\begin{cases}OH-C-COOH\\ CCl\\ CCl\end{cases}$, deren Bildung leicht verständlich war und eine Säure mit 5 Atomen Chlor, für welche wir die Formel $C_6H_4<\begin{matrix}CCl_2-COOH\\ C_2H_2Cl_3\end{matrix}$ adoptiren mussten, so wenig wahrscheinlich dieselbe, früheren Erfahrungen zufolge auch erschien; wir erwarteten vielmehr die Säure:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CCl_2-COOH\\ C_2HCl_2\end{matrix}$$

Bei der Oxydation gab jene Säure die oft von uns erhaltene Trichlorvinylbenzoësäure, $C_6H_4<\begin{matrix}C_2Cl_3\\ COOH\end{matrix}$, deren Bildung vollends unerklärlich war und die nur aus der Säure $C_6H_4<\begin{matrix}CCl_2-COOH\\ C_2Cl_3\end{matrix}$ entstehen konnte. Letztere hatten wir aus dem Hexachlorketohydronaphtalin erhalten und bei einem Vergleich derselben mit der Säure aus dem scheinbaren Pentachlorketon ergab sich, dass keine Verschiedenheiten beobachtet werden konnten. In dem Pentachlorketon musste demnach Hexachlorhydroketon enthalten sein; es gelang aber nicht, dasselbe durch fractionirte Krystallisation abzuscheiden, welches Lösungsmittel und welche Bedingungen wir auch wählten, wir erhielten immer wieder unser ursprüngliches Pentachlorketon. Leicht gelingt dagegen die Abscheidung mit verdünntem Alkali; die oben erwähnte Farbenänderung ist bereits eine Zersetzung der Verbindung, der eine Component löst sich, während der andere zurückbleibt; durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, zeigte er alle Eigenschaften des Hexachlorketohydronaphtalins $C_6H_4\begin{cases}CCl_2-CO\\ \quad\quad\quad |\\ CCl_2-CCl_2\end{cases}$ und der in Lösung gegangene Theil konnte

natürlich nur das Tetrachlorketonaphtalin $C_6H_4\begin{cases}CCl_2-CO\\CCl=CCl\end{cases}$ sein. —

In der That konnten wir unser Pentachlorid mit grösster Leichtigkeit erhalten als wir jene beiden Verbindungen im richtigen Verhältniss in Aether-Benzin lösten und auskrystallisiren liessen, es schied sich einzig und allein die Combination ab, Tetra- oder Hexachlorketon war nicht aufzufinden.

Die chemische Natur der Verbindung war durch diese Versuche aufgeklärt, nicht aber die Entstehung derselben aus α-Trichlor-β-keton, $C_6H_4\begin{cases}CCl_2-CO\\CCl=CH\end{cases}$; das Studium des α-Pentachlorids, $C_6H_4\begin{cases}CCl_2-CO\\CCl_2-CHCl\end{cases}$, hat hier die wünschenswerthe Klarheit gebracht. Dasselbe ist wenig beständig, es verliert, wenn es aus dem Trichlorketon bei Gegenwart von Essigsäure dargestellt wird, sofort Salzsäure und geht in Tetrachlorketon, $C_6H_4\begin{cases}CCl_2-CO\\CCl=CCl\end{cases}$, über, welches nun seinerseits mit überschüssigem Chlor längere Zeit in Berührung zwei Atome Chlor addirt und langsam in das Hexachlorketon übergeht, welches in dem Maasse, wie es entsteht, mit dem Tetrachlorketon die moleculare Verbindung eingeht.

Das Vereinigungsstreben der beiden Ketoderivate ist ein recht energisches, die Molecularverbindung entsteht auch unter ganz ungünstigen Verhältnissen, wie die folgenden Beobachtungen zeigen.

Da das als Ausgangsmaterial dienende $\alpha\alpha$-Dichlor-β-naphtol[1]) nur in geringer Menge bei der Reduction des Tetrachlorketohydronaphtalins entsteht und sich überdies von der in grosser Menge entstehenden isomeren $\alpha\beta$-Verbindung schwierig trennen lässt, so suchten wir alle Krystallisationen, aus welchen durch weiteres Umkrystallisiren keine $\alpha\alpha$-Verbindung mehr zu erhalten war, dadurch nutzbar zu machen, dass wir sie in essigsaurer Lösung mit überschüssigem Chlor behandelten.

Beide Dichlor-β-naphtole mussten so in die Pentachlorketone übergehen, deren Trennung, da das β-Pentachlor-β-keton farblos, das isomere Derivat unseren damaligen Beobachtungen zufolge gelb gefärbt war, leicht gelingen musste. In der That konnten wir auf diese Weise alle Nebenproducte aufarbeiten. Beim Umkrystallisiren des Rohproductes schied sich zunächst reines β-Derivat aus,

[1]) Diese Berichte XXI, 3387.

dann ein Gemenge, welches durch Auslesen getrennt wurde; wir haben so die Hauptmenge des zu unseren ersten Versuchen dienenden vermeintlichen α-Pentachlorids dargestellt; das Vorhandensein grosser Mengen der isomeren β-Verbindung verhindert also in keiner Weise das Zusammentreten der beiden Verbindungen.

Worin der Grund für diese Anziehung liegt, vermögen wir nicht anzugeben; man wird aber wohl nicht fehlgehen, wenn man an physikalische, besonders an gleiche krystallographische Verhältnisse denkt. Leider hat sich das Tetrachlor-β-ketonaphtalin einer krystallographischen Untersuchung nicht unterziehen lassen; es war nicht möglich, auch nur einigermaassen ausgebildete Krystalle zu erhalten.

Da es sich hier um zwei ganz verschiedene chemische Verbindungen — das Tetrachlorketon eines Dihydronaphtalins und das Hexachlorketon eines Tetrahydronaphtalins — handelt, so kann kein Vergleich mit dem Verhalten der Rechts- und Linksweinsäure oder der α- und β-Thiophencarbonsäure gemacht werden.

Vergleichbar scheinen uns aber die hier geschilderten Beobachtungen mit denen von Blank [1]) im Wislicenus'schen Laboratorium bei den Chloriden des Tolans gemachten. Blank beschreibt ein Ditolanhexachlorid, welches sich durch Zusammenbringen von Di- und Tetrachlorid bildet: bei einer Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult ergab dasselbe indessen Werthe, welche für das halbe Moleculargewicht stimmen, also gegen das Vorliegen eines Ditolanhexachlorids sprechen. Blank legt aber Angesichts der Bildungsweisen diesen Bestimmungen keinen entscheidenden Werth bei.

Diese Bildungsweisen stimmen aber merkwürdig überein mit denen unseres Dekachlordiketons: $C_{10}H_4Cl_4O + C_{10}H_4Cl_6O$; durch Einwirkung von Chlor auf die Dichloride, sowie durch Zusammenkrystallisirenlassen von α-Dichlorid (plansymmetrisch) mit Tetrachlorid hat Blank das Ditolanderivat dargestellt. Auffallend erscheint nur, dass unter den letzteren Bedingungen das β-Dichlorid (centrisch-symmetrisch) kein Hexachlorid liefert. Das kann aber in krystallographischen Verhältnissen begründet sein; das α-Dichlorid sowie das Tetrachlorid krystallisiren rhombisch und das Hexachlorid scheint nach Blank ebenfalls rhombisch zu sein; das β-Dichlorid müsste demnach eine andere Krystallform zeigen; zur Bildung von Hexachlorid wird es wahrscheinlich erst dann beitragen, wenn es in die α-Modification übergegangen ist.

Nach unseren Erfahrungen mit den Ketonen halten wir es für möglich, dass auf chemischem Wege das Ditolanhexachlorid als

[1]) Ann. Chem. Pharm. 248, 29.

eine Molekülverbindung von Di- und Tetrachlorid wird erkannt werden können; die Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult macht dieses mehr wie wahrscheinlich.

α-Pentachlor-β-ketohydronaphtalin, $C_6H_4\begin{cases}CCl_2-CO\\ \quad\quad\quad\;\;|\\ CCl_2-CHCl\end{cases}$

Die Darstellung dieser Verbindung aus dem α-Trichlor-β-ketonaphtalin, $C_6H_4\begin{cases}CCl_2-CO\\ \quad\quad\quad\;\;|\\ CCl=CH\end{cases}$, gelingt in einer Lösung von Schwefelkohlenstoff leicht und sicher; man löst das Keton in der 15—20fachen Menge Schwefelkohlenstoff und leitet unter Abschluss von feuchter Luft einen langsamen Strom von gut getrocknetem Chlor ein, die Addition erfolgt nur langsam, man muss daher längere Zeit einleiten und die Flüssigkeit muss stark nach Chlor riechen. Nach 12stündigem Stehen lässt man rasch verdunsten, wäscht den Rückstand mit etwas Benzin ab und krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff um.

Das α-Pentachlor-β-keton krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in grossen, prächtigen, wasserhellen, glasglänzenden Krystallen; bei längerem Aufbewahren werden dieselben leicht trübe; am Licht nehmen sie eine gelbliche Farbe an; der Schmelzpunkt liegt bei 123°. In Benzin ist das Pentachlorketon nur wenig, in Benzol leichter löslich; von Aether wird es leicht gelöst, doch findet in der ätherischen Lösung schon Abspaltung von Salzsäure statt. Alkohol und Essigsäure führen dieselbe sehr rasch herbei; bei der Abspaltung von Salzsäure entsteht das früher von uns beschriebene Tetrachlor-β-ketonaphtalin.

Die Analyse ergab:

I. 0.2133 g lieferten 0.2952 g Kohlensäure und 0.0372 g Wasser.

II. 0.1100 g lieferten 0.2499 g Chlorsilber.

	Berechnet für $C_{10}H_5Cl_5O$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	37.67	37.74	—	pCt.
H	1.57	1.94	—	»
Cl	55.73	—	55.77	»

Eine krystallographische Untersuchung, welche, ebenso wie die folgenden, Hr. E. Jenssen im mineralogischen Institut zu Breslau unter Leitung von Prof. Hintze ausgeführt hat, ergab:

Krystallsystem: Monosymmetrisch

$a : b : c = 0.87672 : 1 : 0.41387$

$\beta = 60^0\ 57'$

Beobachtete Formen:

$m = (110)\ \infty P$; $q = (011)\ \bar{P}\infty$; $b = (010)\ \infty\bar{P}\infty$;
$n = (210)\ \infty P2$.

$m : b = (110) : (010) = 52^0\ 32'$
$q : m = (011) : (110) = 53^0\ 56'$
$q : b = (011) : (010) = 67^0\ 31'$

Die Krystalle spalten deutlich nach b (010). Die Ebene der optischen Axen ist senkrecht zur Symmetrieebene und bildet mit der Verticalen im Sinne eines negativen Hemidomas einen Winkel von:

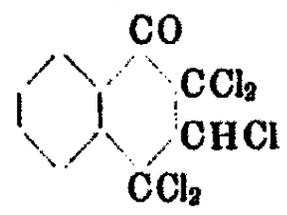
Li	Na	Tl
16° 22′	17° 57′	12° 27′

Die Symmetrieaxe, Axe der grössten Elasticität, ist die erste Mittellinie.

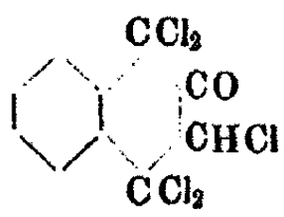
In der Constitution entspricht dieses Derivat dem in unserer ersten Abhandlung[1]) beschriebenen Pentachlorketon des α-Naphtols, welches sich sehr leicht erhalten lässt, während das isomere β-Derivat der α-Reihe noch nicht dargestellt worden ist.

In seinem allgemeinen Verhalten gleicht denn auch das α-Pentachlor-β-keton dem isomeren α-Ketoderivat; es verliert wie dieses leicht Salzsäure und geht in ein Tetrachlorketonaphtalin über, doch erfolgt diese Abspaltung von Salzsäure mit ausnehmender Leichtigkeit; wir haben sie schon beim Umkrystallisiren aus Aetherbenzin in der Kälte eintreten sehen. Darauf beruht es wohl auch, dass beim Reduciren stets Trichlor-β-naphtol erhalten wird, während aus dem α-Naphtolderivat bei der Reduction mit Zinnchlorür, welches zunächst 2 Atome Chlor entzieht, Dichlor-α-naphtol entsteht.

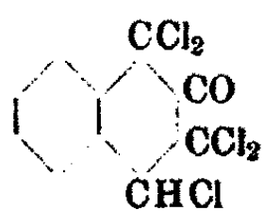
Die Neigung, Salzsäure abzugeben, findet sich nicht bei dem isomeren β-Pentachlor-β-ketohydronaphtalin[2]), welches im Gegentheil durch Alkali direct Spaltung erleidet. Dieser ganz wesentliche Unterschied in dem Verhalten beider Verbindungen der β-Naphtolreihe muss natürlich durch die verschiedene Stellung des Wasserstoffatoms bedingt werden, welches in den betreffenden Derivaten in verschiedener Weise von den übrigen Atomen beeinflusst wird; auch die graduelle Verschiedenheit des α-Pentachlor-α- und β-Ketons lässt sich ganz gut verstehen:



α-Pentachlor-α-keton



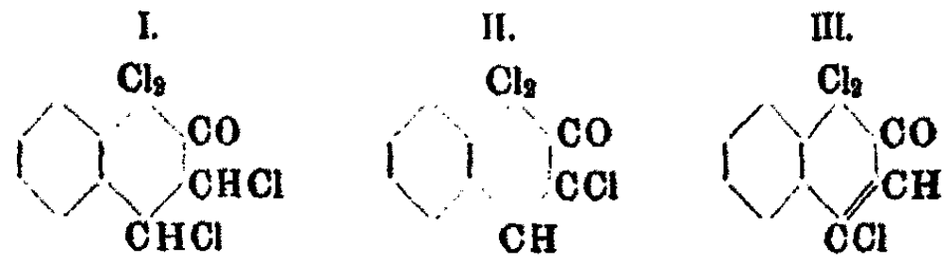
α-Pentachlor-β-keton



β-Pentachlor-β-keton.

[1]) Diese Berichte XXI, 1044.
[2]) Diese Berichte XXI, 3554.

Auch das Tetrachlorhydroketon der β-Reihe (I) verliert, wie wir schon berichtet haben, leicht Salzsäure, wobei nur β-Trichlorketon (II) und kein α-Trichlorketon (III) entsteht:

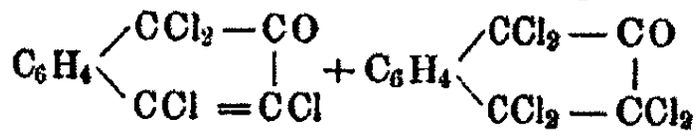


Diese Beobachtung erschien uns anfangs auffällig, sie wird jetzt verständlich; der Austritt der Salzsäure kann eben nur in einer Richtung leicht erfolgen und die Bildung des α-Trichlorketons ist damit ausgeschlossen. Wenn jenes Tetrachlorhydroketon aber bei der Reduction kleine Mengen von αα-Dichlor-β-naphtol liefert, so wird wohl zunächst Reduction und dann erst Abspaltung von Salzsäure stattfinden, welche nun in anderer Weise verlaufen kann. Aehnlich wie bei dem Pentachlorketon der α-Reihe muss Zinnchlorür aber auch hier Chlor entziehend wirken, da neben den beiden Dichlor-β-naphtolen stets kleine Mengen von Monochlor-β-naphtol entstehen, worauf wir noch nicht aufmerksam gemacht haben.

Was im Uebrigen das Verhalten des α-Pentachlor-β-ketohydronaphtalins angeht, so ergiebt sich dasselbe aus dem leichten Uebergang in Tetrachlor-β-ketonaphtalin; man erhält dieselben Umsetzungen wie mit diesem Derivat. Zinnchlorür reducirt zu Trichlor-β-naphtol, Anilin führt Bildung des Anilidochloroxynaphtochinons (253° Schmp.) herbei, in alkoholischer Lösung entsteht durch Aetzkali das mehrfach erwähnte Aethoxyderivat[1]); wässriges Alkali löst leicht unter Bildung der Dichloroxyindencarbonsäure, doch scheint die Menge der letzteren kleiner zu sein, als wenn man von einer entsprechenden Menge des Tetrachlorketons ausgeht; es ist daher nicht ganz unmöglich, dass noch eine andere Reaction, nämlich eine Spaltung des Ringes zwischen der CCl_2- und der CO-Gruppe eintritt, welche zu der Säure $C_6H_4\begin{cases}CCl_2H\\CCl-CHCl-COOH\end{cases}$ führen könnte. Die kleine Menge von Pentachlorid, welche wir zu diesen Versuchen verwenden konnten, erlaubt aber hierüber keine sichere Entscheidung. Eine Spaltung des Ringes zwischen den Gruppen CHCl und CO scheint ausgeschlossen.

[1]) Diese Berichte XXI, 1042 und 355.

Verbindung von Tetrachlor-β-ketonaphtalin mit Hexachlor-β-ketohydronaphtalin,



Diese Verbindung kann auf verschiedene Weise dargestellt werden; aus α-α-Dichlor-β-naphtol oder aus α-Trichlor-β-ketonaphtalin erhält man sie, wenn dieselben in essigsaurer Lösung so lange mit Chlor behandelt werden bis dasselbe vorwaltet; man lässt etwa 24 Stunden stehen und verdunstet dann den Eisessig. Bequemer ist es, von den Componenten auszugehen, diese im Verhältniss der Moleculargewichte in Aether zu lösen und die Lösung nach Zusatz von Benzin langsam verdunsten zu lassen.

Die Verbindung krystallisirt aus Eisessig in kleinen gut ausgebildeten rhombischen Doppelpyramiden, welche in Farbe und Gestalt ganz und gar den bekannten Schwefelkrystallen gleichen. Aus Aetherbenzin werden grosse, stark glänzende Krystalle erhalten, welche einen anderen Habitus zeigen, aber doch noch an Schwefelkrystalle erinnern, der Schmelzpunkt ist kein ganz scharfer, die Krystalle schmelzen allerdings zwischen 86° und 87°, die geschmolzene Masse ist aber trübe und wird erst bei etwa 96° klar. Die Analyse ergab:

I. 0.2653 g lieferten 0.3684 g Kohlensäure und 0.034 g Wasser.
II. 0.1481 g lieferten 0.3332 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{20}H_8O_2Cl_{10}$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	37.79	37.81	—	pCt.
H	1.26	1.42	—	»
Cl	55.90	—	55.66	»

Die krystallographische Untersuchung durch Hrn. E. Jenssen ergab:

Krystallsystem: Rhombisch

$a : b : c = 0.58904 : 1 : 0.68121.$

Beobachtete Formen:

1. Aus Dichlor-β-naphtol in essigsaurer Lösung dargestellt:

$0 = (111)\,P;\ c = (001)\,oP;\ b = (010)\ \infty\breve{P}\infty;\ d = (106)\ {}^1/_6\bar{P}\infty.$

2. Aus den Componenten in Aether-Benzinlösung:

$0 = (111)\ P;\ b = (010)\ \infty\breve{P}\infty;\ a = (100)\ \infty\bar{P}\infty;$

$m = (430)\ \infty\bar{P}\,{}^4/_3;\ s = (433)\ {}^4/_3\,\bar{P}\,{}^4/_3$

$0:0 = (111):(11\bar{1}) = 73^0 23'$

$0:0 = (111):(1\bar{1}1) = 48^0 2'$

Die Ebene der optischen Axen ist das Makropinakoïd (100); die erste Mittellinie, Axe der kleinsten Elasticität ist die Makrodiagonale.

In Lösung tritt Spaltung der Verbindung in die beiden Componenten ein, wie sich dieses aus der Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult's Methode ergiebt.

Die Bestimmung wurde in dem von Beckmann empfohlenen Apparat ausgeführt, es ergab sich bei 0.342 g Substanz in 28.914 g Eisessig eine Erniedrigung des Erstarrungspunktes um 0.147°; auf weiteren Zusatz von 0.201 g Substanz zu dieser Lösung eine Erniedrigung von 0.09°; hieraus berechnet sich das Moleculargewicht zu 314 resp. 315, während die Formel $\frac{C_{20}H_8Cl_{10}O_2}{2}$ = 317.5 verlangt.

Das chemische Verhalten ergiebt sich aus dem eingangs Gesagten und bedarf keiner nochmaligen Auseinandersetzung.

Ob auch andere Ketochloride des Naphtalins Neigung zum Zusammenkrystallisiren zeigen, vermögen wir noch nicht zu sagen, es verlohnt sich aber wohl der Mühe, einige dahin gehende Versuche anzustellen, namentlich wollen wir eine Vergleichung der beiden tautomeren Tetrachlorketone der α-Reihe, welche beide gut krystallisiren, in dieser Beziehung vornehmen.

Die krystallographischen Verhältnisse sollen ebenfalls, soweit es angeht, berücksichtigt werden; Hr. Prof. Hintze wird die verschiedenen Ketochloride in seinem Institute untersuchen lassen und sind die Verbindungen der β-Reihe bereits durch Hrn. Jenssen gemessen. Wir führen die Ergebnisse dieser Untersuchung hier kurz an[1]) und lassen das bezügliche über die α-Reihe später folgen. Wie schon erwähnt, hat sich das Tetrachlor-β-Ketonaphtalin nicht messen lassen.

α-Trichlor-β-ketonaphtalin $C_6H_4\begin{cases} CCl_2-CO \\ CCl=CH \end{cases}$

Krystallsystem: Rhombisch

$a : b : c = 0.49026 : 1 : 3.0047.$

Beobachtete Formen: $m = (110)\ \infty P$; $b = (010)\ \infty \breve{P} \infty$,

$c = (001)\ oP$, $q = (011)\ \breve{P} \infty$

$m : m = (110) : (1\bar{1}0) = 52^0\ 14'$

$g : c = (011) : (001) = 71^0\ 37'$

Die Ebene der optischen Axen ist das Makropinakoid (100). Die erste Mittellinie, Axe der kleinsten Elasticität, ist die Vertikale.

---

[1]) Ausführlich wird Hr. Jenssen dieselben in der Zeitschrift für Krystallographie mittheilen.

β-Trichlor-β-ketonaphtalin $C_6H_4\begin{cases}CCl_2-CO\\ \quad\quad\quad\ |\\ CH=CCl\end{cases}$

Krystallsystem: Monosymmetrisch

a : b : c = 0.90166 : 1 : 0.55983 β = 59° 57'.

Beob. Formen: m = (110) ∞P, c = (001) o P, b = (010) ∞ P̆ ∞, o = ($\bar{1}$11) P, s = ($\bar{1}$21) 2 P̆ 2, x = (20$\bar{1}$) 2 P ∞

m : m = (110) : (1$\bar{1}$0) = 75° 45'

m : c = (110) : (001) = 66° 28'

c : o = (001) : ($\bar{1}$11) = 46° 26'.

Die Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene. Auf der Basis tritt eine optische Axe aus.

β-Pentachlor-β-ketohydronaphtalin $C_6H_4\begin{cases}CCl_2-CO\\ \quad\quad\quad\ |\\ CClH-CCl_2\end{cases}$

Krystallsystem: Monosymmetrisch[1])

a : b : c = 1.0121 : 1 : 1.3603 β = 73° 8'.

Beobachtete Formen: m = (110) ∞ P, a = (100) ∞ P ∞, c = (001) o P, o = ($\bar{1}$11) P, c = ($\bar{2}$21) 2 P

m : m (110) : ($\bar{1}$10) = 88° 10'

c : m (001) : (110) = 77° 58'

c : o (001) : ($\bar{1}$11) = 71° 74'

Die Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene. Die erste Mittellinie, Axe der grössten Elasticität, bildet mit der Basis im Sinne eines positiven Hemidomas einen Winkel von 51° 50' (für Natriumlicht).

Hexachlor-β-ketohydronaphtalin $C_6H_4\begin{cases}CCl_2-CO\\ \quad\quad\quad\ |\\ CCl_2-CCl_2\end{cases}$

Krystallsystem: Rhombisch

a : b : c = 0.49270 : 1 : 0.68275.

Beobachtete Formen: m = (110) ∞ P, c = (001) o P, o = (111) P, s = (122) P̆ 2; d = (104) $\frac{1}{4}$ P̄ ∞

m : m = (110) : (1$\bar{1}$0) = 52° 27½'

m : o = (110) : (111) = 32° 55'

---

[1]) Diese Berichte XXI, 3554 steht irrthümlicherweise: »Triklin«.

Die Ebene der optischen Axen ist das Makropinakoïd (110). Die Axe der grössten Elasticität ist für alle Farben die Vertikale, dagegen ist dieselbe nur für die rothen Strahlen die erste Mittellinie, während die Makrodiagonale die erste Mittellinie für die gelben und grünen Strahlen ist.

209. E. Fromm und E. Baumann: Ueber Thioderivate der Ketone.

(Eingegangen am 13. April.)

1. Trithioaceton, $C_9H_{18}S_3$.

Während man eine grössere Zahl von Verbindungen kennt, welche durch Substitution des Sauerstoffatoms im Aldehyd durch Schwefel zu Stande kommen, sind bis jetzt nur einige wenige Körper bekannt, welche in ähnlicher Weise von den Ketonen sich ableiten.

Der einfach geschwefelte Aldehyd C_2H_4S ist als eine bei 40° siedende Flüssigkeit, welche sich sehr leicht polymerisirt, erst in neuester Zeit von Marckwald[1]) bei der Spaltung von Rhodanthialdin durch Wasser gewonnen worden.

Seit längerer Zeit kennt man dagegen den Trithioaldehyd $(C_2H_4S)_3$, welcher in nicht weniger als 3 isomeren Formen auftritt, welche dasselbe Moleculargewicht besitzen und als α-, β- γ-Trithioaldehyde unterschieden werden. Diese Körper zeigen unter einander einige Beziehungen, welche man neuerdings bei den geometrisch Isomeren öfters beobachtet hat. Klinger[2]), welcher den α- und den β-Trithioaldehyd entdeckt hat, fand dass die bei 101° schmelzende α-Verbindung bei Einwirkung concentrirter Schwefelsäure und von Acetylchlorid in den β-Trithioaldehyd, welcher bei 125° schmilzt, übergeht. α- und β-Trithioaldehyd sieden beide bei 245—246°.

Der γ-Trithioaldehyd ist von Marckwald[2]) bei der Zersetzung des rhodanwasserstoffsauren Thialdins durch siedendes Wasser erhalten worden; er schmilzt bei 76°, siedet ohne Zersetzung bei 242°, und wird durch Säuren nicht in die β-Verbindung umgewandelt.

Ein Dithioaldehyd $(C_2H_4S)_2$ ist bis jetzt, wenigstens im freien Zustande, nicht bekannt. Als ein Derivat dieses Körpers ist aber die sauerstoffhaltige Verbindung anzusehen, $C_2H_4O + C_2H_4S$[3]), welche

---

[1]) Diese Berichte XIX, 1830.
[2]) Diese Berichte XI, 1023.
[3]) Klinger, diese Berichte IX, 1893.

man beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine stark saure Aldehydlösung gewinnt. Nach Marckwald's[1]) Versuchen, welcher diese Verbindung zuerst rein darstellte, kommt derselben die Formel

$$CH_3 . CH<^{O}_{S}>CHCH_3$$

zu.

Aus dem Aceton hat man bis jetzt nur ein Thioderivat, das Dithioaceton oder Duplothioaceton, $C_6H_{12}S_2$, dargestellt. Wislicenus[2]) erhielt diesen Körper durch Einwirkung von Schwefelphosphor auf Aceton, und ermittelte seine Formel durch die Dampfdichtebestimmung. Dieser Körper besitzt, wie Autenrieth[3]) im hiesigen Laboratorium durch die Ueberführung desselben in ein Disulfon weiter gezeigt hat, folgende Constitution:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C<^{S}_{S}>C<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

Versuche zur Darstellung von einfach geschwefelten Ketonen der aliphatischen Reihe sind wiederholt unternommen worden, ohne dass sie zu einem bestimmten Ergebnisse führten. Nachdem das Thiophosgen ein leicht zugänglicher Körper geworden ist, haben Bergreen[4]) und V. Meyer[5]) dasselbe benutzt um aus Metallalkylen geschwefelte Ketone darzustellen. Allein nach den Versuchen von Bergreen scheint die Reaction zwischen Zinkäthyl und Thiophosgen nicht glatt zu verlaufen; ein reiner Körper konnte bei dieser Einwirkung nicht erzielt werden. Glatter verläuft die Reaction zwischen Thiophosgen und Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, durch welche Bergreen[4]) das Thiobenzophenon $(C_6H_5)_2CS$ erhielt. Ein Substitutionsproduct dieses Ketons ist schon länger bekannt, das von Baither[6]) untersuchte Tetramethyldiamido-Thiobenzophenon

$$CS(C_6H_4N(CH_3)_2)_2,$$

welches technische Verwendung gefunden hat.

Ob das von Engler[7]) schon vor längerer Zeit dargestellte Thioacetophenon die Formel $C_6H_5 . CS . CH_3$ oder die verdoppelte

$$\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}>C<^{S}_{S}>C<\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix}$$

besitzt, darüber scheint ein bestimmter Nachweis noch nicht vorzuliegen. Wir werden in einer folgenden Abhandlung auf diese Frage

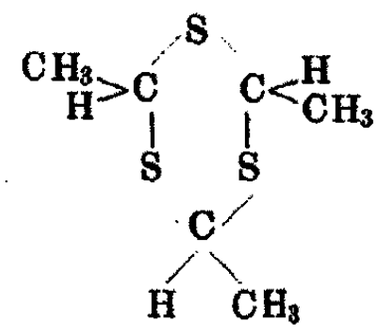
---

[1]) Diese Berichte XIX, 1831.
[2]) Zeitschr. für Chemie 1869, 324.
[3]) Diese Berichte XX, 373.
[4]) Diese Berichte XXI, 337.
[5]) Diese Berichte XXI, 353.
[6]) Diese Berichte XX, 1731.
[7]) Diese Berichte XI, 930.

zurückkommen. Jedenfalls ist das gleichfalls von Engler entdeckte Thiobenzophenon [1]) nicht identisch mit dem von Bergreen [2]) erhaltenen Körper, sondern ein Polymeres desselben.

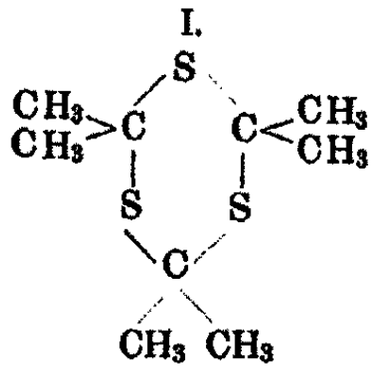
Dem Trithioaldehyd analoge Verbindungen, welche von Ketonen sich ableiten, sind bis jetzt in keiner Reihe beobachtet worden.

Das Studium dieser Körper besitzt aber ein besonderes Interesse, nicht bloss im Sinne der Ergänzung des Systems, sondern weil es einen Schlüssel bieten wird für das Verständniss der eigenartigen Isomerie der drei Trithioaldehyde. Klinger und Marckwald haben für diese Körper nur eine Formel aufgestellt, welche die grösste Wahrscheinlichkeit für sich besitzt:

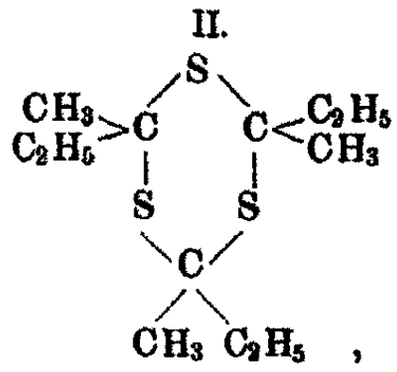


Gelingt es nun Körper darzustellen, welche an den mit dem Schwefel verbundenen Kohlenstoffatomen 2 gleichartige und 2 verschiedene Alkyle enthalten, z. B.:

I.



II.



so wird man aus den dabei zu beobachtenden Isomerien ganz bestimmte Schlüsse auf die Art der Isomerie der 3 Trithioaldehyde und analoger Verbindungen machen können.

Der Versuch, den ersten Körper auf Grund der früher von uns gemachten Erfahrungen bei der Darstellung der Mercaptole und der Mercaptale gelang über Erwarten leicht.

Darstellung des Trithioacetons.

Leitet man Schwefelwasserstoff in Aceton ein, so findet keine Einwirkung statt.

Lässt man aber den Schwefelwasserstoff in ein abgekühltes Gemenge von concentrirter Salzsäure und Aceton (ungefähr gleiche

[1]) Diese Berichte XI, 930.

[2]) loc. cit.

Theile eintreten), so wird das letztere vollständig in schwefelhaltige Verbindungen übergeführt. Aus diesen lässt sich das Trithioaceton leicht in folgender Weise isoliren: Wenn der Schwefelwasserstoff (nach 10—12stündigem Durchleiten) nicht mehr aufgenommen wird, verdünnt man mit Wasser, wobei ein schweres Oel am Boden der Flüssigkeit sich abscheidet. Letzteres wird mit Wasserdampf destillirt und mit Chlorcalcium getrocknet. — Von diesem Oel erhält man ungefähr ebensoviel als man Aceton angewendet hat. Wenn man dieses Oel, welches einen unangenehmen Geruch besitzt, in der Winterkälte stehen lässt oder in eine Kältemischung bringt, so erstarrt der grössere Theil desselben zu einer strahligen Krystallmasse. Diese wird weiter gereinigt, dadurch, dass man sie in 2 Volum Alkohol löst, und diese Lösung in eine Kältemischung stellt; dabei erhält man die Substanz in langen, farblosen Nadeln, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 24° schmelzen. Die durch grosse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnete Substanz ist nicht ohne Zersetzung flüchtig. Sie siedet zwar scheinbar unverändert zwischen 225—230°; allein das destillirte Oel erstarrt nicht mehr, und giebt mit Bleiacetat braun bis schwarz gefärbte Niederschläge, während die krystallisirte reine Substanz in alkoholischer Lösung durch Bleiacetat nur eine gelbe Färbung giebt. Im luftverdünnten Raum lässt sich die Substanz unzersetzt destilliren; bei 13 mm Druck liegt ihr Siedepunkt genau bei 130°. Bei weiterem Erhitzen tritt allmählich Zersetzung ein, welche bei einer Temperatur von circa 150° schon beginnt.

Bei wiederholter Destillation unter gewöhnlichem Druck fällt die Siedetemperatur, welche zuerst bei 225—230° liegt, schliesslich unter 200°.

Die Analyse ergab für die Formel C_3H_6S gut stimmende Werthe:

	Berechnet		Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C_3	36	48.65	48.63	49.04	—	—	pCt.
H_6	6	8.10	8.21	8.33	—	—	»
S	32	43.24	—	—	43.78	43.46	»
	74	99.99					

Eine Moleculargewichtsbestimmung aus der Dampfdichte erschien bei unserem Körper von vornherein unausführbar, weil er auch im Vacuum schon wenig oberhalb seiner Siedetemperatur eine Zersetzung erfährt. Wir versuchten deshalb mit Hilfe der Raoult'schen Moleculargewichtsbestimmung, welche neuerdings in Folge der Arbeiten von V. Meyer und seinen Schülern häufiger zur Anwendung gekommen ist, zum Ziele zu gelangen.

Hr. Dr. G. Meyer hatte die Freundlichkeit mit unserer Substanz zunächst einige Bestimmungen im physikalischen Institut hier aus-

zuführen, für welche wir demselben zu bestem Danke verpflichtet sind. Hr. Dr. Meyer hat uns nachstehende Mittheilungen über seine Versuche gemacht:

Die Constante T wurde mit Naphtalin zu 42.1 ermittelt. Bei 3 Bestimmungen mit dem geschwefelten Aceton wurden folgende Werthe beobachtet:

Gewicht der gelösten Substanz	Gewicht des Eisessigs	Schmelzpunkt des Eisessigs	Beobachtete Depression	Depression durch 1 g in 100 g Substanz	Molecular-gewicht
0.000	19.58	15.76 15.77	—	—	—
0.1215	19.58	15.65	0.12	0.193	217.6
0.3285	19.58	15.43 15.44	0.33	0.197	214.0
0.4761	19.59	15.30 15.30	0.46	0.189	222.5

Das Moleculargewicht von $C_9H_{18}S_3$ beträgt 222. Es ergiebt sich somit eine sehr nahe Uebereinstimmung der beobachteten Werthe mit dem vom Trithioaceton geforderten. Eine ebenso gute Uebereinstimmung erhielten wir bei unseren eigenen Versuchen in der Anwendung der Raoult'schen Methode für die vorliegende Substanz. Wir haben dabei die Constante T mit einer unserem Körper verwandten Substanz, dem Sulfonal $C_7H_{16}S_2O_4$, zu 43 ermittelt.

Gewicht der gelösten Substanz P	Gewicht des Eisessigs L	Beobachtete Depression C	Depression durch 1 g Substanz in 100 g Eisessig A	Molecular-gewicht $= \frac{T}{A}$
2.016	52.655	0.76°	0.198	217
1.443	52.655	0.57°	0.207	208

Aus den mitgetheilten Beobachtungen geht hervor, dass die Raoult'sche Methode bei Sulfiden nach Art der vorliegenden Substanz und bei Sulfonen (Sulfonal) brauchbare Werthe giebt, und dass unserem Körper mit grösster Wahrscheinlichkeit die Formel $C_9H_{18}S_3$ zukommt. Wir benennen denselben nach der Analogie mit den Trithioaldehyd als Trithioaceton[1]).

[1]) Für das Duplosulfaceton oder *Duplothioaceton* von Wislicenus scheint uns auch die kürzere Bezeichnung Dithioaceton, welche wir im Fol-

Einen weiteren Beleg für die Richtigkeit der Formel des Trithioacetons ergab uns die Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult's Methode von dem Dithioaceton, dessen Formel Wislicenus (l. c.) durch die Dampfdichte zu $C_6H_{12}S_2$ ermittelt hat.

Wir gewannen das Dithioaceton, welches nach Wislicenus bei 183—185° siedet, nach der von diesem Autor gegebenen Vorschrift durch Einwirkung von Schwefelphosphor auf reines Aceton.

Bei der Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult wurden folgende Werthe erhalten (T = 43):

Gewicht der gelösten Substanz P	Gewicht des Eisessigs L	Beobachtete Depression C	Depression durch 1 g Substanz in 100 g Eisessig A	Molecular-gewicht $= \frac{T}{A}$
0.4462	52.6	0.24	0.283	152

Das Moleculargewicht des Dithioacetons ist nach der Theorie = 148. Es ergiebt sich somit auch hier eine nahe Uebereinstimmung des theoretischen Werthes mit der nach Raoult's Methode ermittelten Zahl. Da bei dem Dithioaceton dieser Werth derselbe ist, welcher durch die Dampfdichtebestimmung gefunden ist, so ergiebt sich aus diesem Umstande eine wichtige Bestätigung der oben genannten Moleculargewichtsbestimmung des Trithioacetons.

Das Trithioaceton ist in Wasser unlöslich, es löst sich leicht in Aether, Chloroform, Benzol und Weingeist. Aus letzterem wird es am besten umkrystallisirt. Wenn es geschmolzen ist und allmählich erstarrt, bildet es lang gestreckte durchsichtige Tafeln von beträchtlicher Grösse. Das aus Weingeist krystallisirte Präparat bildet zolllange spiessige Nadeln.

Die weingeistige Lösung wird durch Bleiacetat zunächst nicht gefällt, sondern nur gelb gefärbt; bei weiterem Zusatz einer wässrigen Lösung von Bleiacetat entsteht ein hellgelber Niederschlag, welcher erst nach längerer Zeit sich dunkel färbt. Mit Quecksilberchlorid giebt die alkoholische Lösung eine weisse Fällung; Silbernitrat ruft einen weissen Niederschlag hervor, welcher durch Bildung von Schwefelsilber fast augenblicklich schwarz wird. Beim Kochen mit Aetzkali wird allmählich Schwefel abgespalten; das gleiche findet statt beim Erhitzen mit Phenylhydrazin.

---

genden für diesen Körper gebrauchen, nicht missverständlich zu sein. Die Aenderung dieses Namens wird nöthig, wenn man die anderen Stoffe nicht Triplothioaldehyd und Triplothioaceton benennen will.

Das Trithioaceton lässt sich unter Zusatz von Benzol oder Chloroform und ähnlichen Lösungsmitteln mit Kaliumpermanganat zu einem Sulfon oxydiren. Man verfährt dabei ebenso, wie bei der Bereitung des Sulfonals aus dem entsprechenden Mercaptol [1]). Das Oxydationsproduct stellt nadelförmige in Wasser, in Alkohol und in Aether sehr schwer lösliche Krystalle dar. Nachdem die Oxydation beendigt ist, schüttelt man das gebildete Sulfon mit grossen Mengen von Aether aus, und reinigt die aus dem Aether erhaltenen Krystalle durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol.

Die Analyse dieses Sulfons führt zu einer Formel, welche zeigt, dass das Trithioaceton 5 Atome Sauerstoff bei der Oxydation aufgenommen hat, der neue Körper kann demnach als ein Pentoxyd des Trithioacetons angesprochen werden, $C_9H_{18}S_3O_5$.

Analyse:

	Berechnet für $C_9H_{18}S_3O_5$		Gefunden I.	II.	III.	
C_9	108	35.76	35.86	35.21	—	pCt.
H_{18}	18	5.96	6.35	6.25	—	»
S_3	96	31.78	—	—	31.65	»
O_5	80	26.49	—	—	—	»
	302	99.99				

Das Pentoxyd sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen. Es zeigt keinen bestimmten Schmelzpunkt; bei 230° sintern die Krystalle ohne sich zu verflüssigen. Seine Löslichkeit in Eisessig ist so gering, dass man eine Raoult'sche Bestimmung mit demselben nicht ausführen kann. Es ist im Uebrigen eine sehr beständige Verbindung, welche wie die meisten Sulfone von Säuren, Alkalien, freien Halogenen gar nicht oder sehr langsam angegriffen werden. Das neue Sulfon zeigt die grösste Aehnlichkeit in seinen Eigenschaften mit dem in der Zusammensetzung nur wenig von ihm verschiedenen Oxydationsproduct des Dithioacetons, welches Autenrieth [2]) kürzlich beschrieben hat. Dieser Körper ist als Tetramethyldimethylendisulfon

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C<\begin{matrix}SO_2\\SO_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

zu bezeichnen. Dasselbe ist äusserlich unserem Körper ganz ähnlich, nur ein geringer Unterschied ist beim Erhitzen bemerkbar.

Der Autenrieth'sche Körper färbt sich bei 170° gelblich und schmilzt bei 220—225° unter Zersetzung. Das aus dem Trithioaceton erhaltene Product färbt sich über 200° und ist bei 230° noch nicht geschmolzen. Hinsichtlich der Löslichkeit stimmen beide Körper fast

[1]) Vergl. Baumann, diese Berichte XIX, 2808.

[2]) Diese Berichte XX, 375.

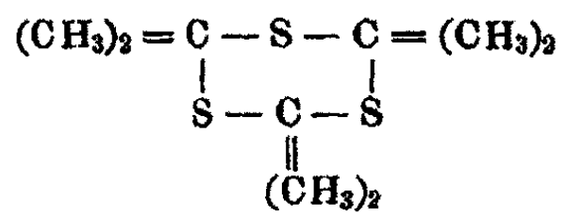
ganz überein. Da im Uebrigen scharfe Kriterien für den Nachweis der Reinheit unseres Oxydationsproductes fehlen, halten wir vorläufig Zweifel darüber, ob in demselben ein einheitlicher Körper oder ein Gemenge von Substanzen vorliegt, für wohl berechtigt.

Aus nahe liegenden Gründen haben wir uns bemüht, durch weitere Einwirkung von Oxydationsmitteln zu dem dem Trithioketon entsprechenden Trisulfon, $C_9H_{18}S_3O_6$, zu gelangen. Diese Versuche haben noch zu keinem bestimmten Ergebnisse geführt.

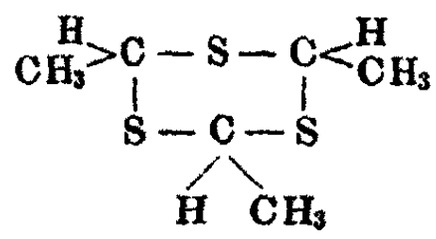
Die Bildung eines Oxydationsproductes der Zusammensetzung $C_9H_{18}S_3O_5$ aus dem Trithioketon besitzt aber ein ganz besonderes Interesse, weil durch dasselbe die völlige Analogie des letzteren mit dem Trithioaldehyd zu Tage tritt. Aus diesem Körper, $C_6H_{12}S_3$, hat Guareschi[1]) ein Oxydationsproduct erhalten, welches nicht nur in seinen Eigenschaften sondern auch in seiner Zusammensetzung unserem Oxydationsproduct vollkommen analog ist. Guareschi bezeichnet diesen Körper, welcher durch Aufnahme von 5 Atomen Sauerstoff aus dem Trithioaldehyd gebildet wird und die Zusammensetzung $C_6H_{12}S_3O_5$ besitzt als Oxysulfür. Beilstein[2]) nennt diesen Körper, was wohl bezeichnender ist, Trithioaldehydpentoxyd. Derselbe zeigt die allgemeinen Eigenschaften der Sulfone, enthält jedenfalls zweimal die Gruppe SO_2 und entspricht somit ganz dem von uns erhaltenen Oxydationsproduct aus dem Trithioaceton.

Die Eigenschaften des Trithioacetons, insbesondere sein Verhalten bei der Oxydation sprechen dafür, dass die Schwefelatome in diesem Körper je zweimal an Kohlenstoff gebunden sind.

Danach kann diesem Körper wohl keine andere Constitution als die folgende:



zugeschrieben werden, für welche schon die Aehnlichkeit desselben mit dem Trithioaldehyd allein sprechen würde. Für letzteren ist die Formel



durch Klinger (l. c.), Marckwald (l. c.), Guareschi (l. c.) u. A. begründet worden.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 222, 308.

[2]) Handbuch der org. Chemie 2. Aufl., I, 766.

Es war von besonderem Interesse weiter zu untersuchen, ob die bei dem Trithioaldehyd beobachteten Isomerieverhältnisse bei dem Trithioaceton wiederkehren. Wir haben zu dem Zwecke das Rohproduct der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Aceton aufs genaueste durchuntersucht; wir fanden in demselben wohl noch andere Körper, von denen später die Rede sein wird, aber kein isomeres Trithioaceton. Wir versuchten weiter aus unserem Körper durch Einwirkung von Säuren, Acetylchlorid und Erwärmen eine, wenn auch nur partielle, Umwandlung unserer Substanz in eine isomere zu erzielen. Auch diese Versuche führten zu keinem Resultat, entweder erhielten wir unsere Substanz unverändert wieder, oder es war eine weitere Zersetzung eingetreten.

Von besonderem Interesse ist das Verhalten des Trithioacetons beim Erwärmen. Dasselbe siedet bei gewöhnlichem Druck, wie früher angegeben wurde, zwischen 225 und 230°, wobei eine partielle Zersetzung eintritt. Erhitzt man dasselbe längere Zeit bis nahe zum Siedepunkt, so verwandelt es sich allmählich in eine Substanz, welche zwischen 180 und 190° siedet. Dieser Körper ist nichts anderes als das Dithioaceton. Da die Analyse über eine solche Umwandlung keinen Aufschluss giebt, haben wir mit dem Umwandlungsproduct des Trithioacetons wieder eine Raoult'sche Bestimmung ausgeführt, bei welcher folgende Werthe beobachtet wurden (T = 43):

Gewicht der gelösten Substanz P	Gewicht des Eisessigs L	Beobachtete Depression C	Depression durch 1 g Substanz in 100 g Eisessig A	Molecular-gewicht $= \frac{T}{A}$
0.5347	52.06	0.27	0.226	161

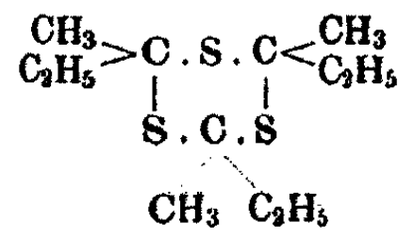
Das Moleculargewicht des Trithioacetons ist 222 und ist im Mittel von 5 Bestimmungen nach Raoult's Methode zu 216 ermittelt worden, wobei zu bemerken ist, dass der höchste beobachtete Werth 222.5 ist. Das Moleculargewicht des Dithioacetons ist 148. Ein früher mitgetheilter Versuch (nach Raoult) hatte für diese Substanz die Zahl 152 geliefert[1]).

Mit dem durch Erhitzen umgewandelten Trithioaceton wurde ferner eine Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer ausgeführt. Dieselbe wurde zu 4.7 gefunden, während die Theorie für $C_6H_{12}S_2$ 5.1 und für $C_9H_{18}S_3$ 7.7 verlangt.

[1]) Jede der von uns ausgeführten Raoult'schen Bestimmungen enthält das Ergebniss bezw. den mittleren Werth aus 3 Beobachtungen.

Alle diese Versuche zeigen, dass das Trithioaceton durch längeres Erhitzen auf ca. 200° in das Dithioaceton übergeht[1]). Eine Vergleichung desselben mit dem nach Wislicenus' Angabe dargestellten Dithioaceton bestätigt diesen Schluss durchaus.

Der Beweis, dass in der That keine isomeren Trithioacetone existiren, ist, wie immer, schwer zu erbringen. Der Umstand, dass bei den oben mitgetheilten Versuchen derartige Körper nicht beobachtet wurden, spricht aber immerhin dafür, dass die Isomerie der Trithioaldehyde auf einer verschiedenen räumlichen Stellung der Wasserstoffatome und der Methylgruppen beruhe und dass die Bedingungen dieser Isomerie verloren gehen, wenn zwei gleichartige Gruppen, wie es im Trithioaceton der Fall ist, mit den an Schwefel gebundenen Kohlenstoffatomen verknüpft sind. Es ist nicht zu verkennen, dass dieser Schluss wesentlich an Bedeutung gewinnen würde, falls es gelingt, die Isomerieen des Trithioaldehyds beim Trithiomethyläthylketon wieder zu finden:



Wir hoffen bald über diese Versuche berichten zu können.

2. Tetrathiopenton.

Die Ausbeute an Trithioaceton beträgt ca. 50—70 pCt. von der angewandten Menge des Acetons; ein mehr oder weniger grosser Theil derselben geht aber beim Umkrystallisiren verloren. Neben dem Trithioaceton entstehen immer noch leichter flüchtige Producte, welche einen sehr widerwärtigen Geruch besitzen, und ferner eine schwerer flüchtige Substanz. Letztere kann sehr leicht rein erhalten werden. Bei der Destillation des Rohproductes der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Aceton bei Gegenwart von Salzsäure bleibt ein meist geringer, mit Wasserdampf nicht flüchtiger Rückstand, welcher nach dem Erkalten erstarrt. Dieser Körper ist in Wasser unlöslich, in Aether und in Weingeist löst er sich ziemlich leicht auf. Aus der heissen alkoholischen Lösung krystallisirt er in farblosen, langen, flachen Nadeln, deren Schmelzpunkt nach 2maligem Umkrystallisiren bei 171° constant wird. Beim vorsichtigen Erhitzen sublimirt er unzersetzt. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{15}H_{28}S_4$.

[1]) Aehnliche Umlagerungen, welche durch Erhitzen bewirkt werden, habe ich früher bei verschiedenen Mercaptolen beobachtet. Da für das Studium dieser Vorgänge die Raoult'sche Methode ein ebenso gutes als bequemes Hülfsmittel darbietet, habe ich dasselbe von neuem aufgenommen (vergl. Baumann, diese Berichte XIX, 2805). Ba.

Analyse:

	Berechnet		Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C_{15}	180	53.57	53.16	53.13	—	—	pCt.
H_{28}	28	8.33	8.09	8.37	—	—	»
S_4	128	38.09	—	—	38.41	38.10	»
	336						

Aus der Zusammensetzung dieses Körpers geht hervor, dass 5 Moleküle Aceton unter Abscheidung von 5 Molekülen Wasser mit 4 Molekülen Schwefelwasserstoff zusammengetreten sind, nach der Gleichung:

$$5(C_3H_6O) + 4H_2S = C_{15}H_{28}S_4 + 5H_2O.$$

Wir nennen deshalb diese Substanz Tetrathiopenton. Es ist wohl möglich, dass die Bildung dieses Körpers durch Condensation von 2 Molekülen Dithioaceton und 1 Molekül Aceton im Sinne der folgenden Gleichung:

$$\underset{\text{Dithioaceton}}{2(C_6H_{12}S_2)} + \underset{\text{Aceton}}{C_3H_6O} = C_{15}H_{28}S_4 + H_2O$$

zu Stande kommt. Wir werden hierüber sowie über das chemische Verhalten des Tetrathiopentons in einer späteren Mittheilung eingehend berichten.

Die Ausbeute an dieser Substanz lässt sich wegen der geringen Löslichkeit derselben ziemlich genau feststellen. Sie ist abhängig von der Concentration der angewandten Salzsäure und steigt bis zu einem gewissen Grade mit derselben. Wenn man in die Mischung von Aceton und concentrirter Salzsäure gleichzeitig mit dem Schwefelwasserstoff unter guter Kühlung Salzsäuregas einleitet, erhält man die beste Ausbeute an Tetrathiopenton; unter diesen Verhältnissen gewannen wir in maximo aus 100 g Aceton 16 g reines Tetrathiopenton. Man bekommt diesen Körper auch, wenn man die Salzsäure durch 60—90procentige Schwefelsäure ersetzt und unter guter Kühlung Schwefelwasserstoff einleitet. Allein die Ausbeuten sind in diesem Falle nicht günstiger als bei Anwendung von Salzsäure, und man erhält, wie leicht begreiflich ist, eine grössere Zahl von Nebenproducten, welche die Reindarstellung der anderen Substanzen erschweren und stören [1]).

Freiburg i./Br. Universitätslaboratorium.

[1]) Aehnliche Beobachtungen habe ich bei Anwendung von mehr oder weniger concentrirter Schwefelsäure auch bei der Condensation von Aldehyden und Ketonen mit den Mercaptanen schon vor längerer Zeit gemacht. Die Ausbeute sowohl als die Reinheit der mit Hülfe von Schwefelsäure gebildeten Mercaptale und Mercaptole werden durch die Anwendung von Schwefelsäure an Stelle der Salzsäure in jedem Falle beeinträchtigt, was verständlich ist, wenn man sich erinnert, dass die ziemlich concentrirte Schwefelsäure das Mercaptan schon in der Kälte oxydirt und auf Aldehyde wie Ketone viel stärker einwirkt als die concentrirteste Salzsäure. Baumann.

210. H. J. Wheeler und B. Tollens: Ueber die Xylose (Holzzucker) und das Holzgummi.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. B. Tollens.)

Aus einer grösseren, abgeschlossenen und bald zu publicirenden Arbeit über Xylose und Holzgummi möchten wir Folgendes mittheilen [1]):

Aus Buchenholz haben wir (nach vorheriger Extraction des Holzes mit Ammoniak) mittelst 5procentiger Natronlauge und Fällung mit Alkohol und Salzsäure Holzgummi mit den von Th. Thomsen ihm zugeschriebenen Eigenschaften erhalten, und ebenso wenn auch in sehr geringer Menge aus Tannenholz.

Holzgummi von beiderlei Herkunft giebt bei der Hydrolyse den Koch'schen Holzzucker oder die Xylose. Die Xylose ist in allen Eigenschaften der Arabinose äusserst ähnlich, sie dreht wie jene rechts, doch viel schwächer (18—19°). Sie giebt wie Arabinose mit Säuren keine Lävulinsäure, dagegen beträchtliche Mengen Furfuramid, während die eigentlichen oder Hexaglycosen nur Spuren Furfurol liefern. Ihr Phenylosazon ist $C_{17}H_{20}N_4O_3$, und hiernach sowie nach den Resultaten von Raoult's Methode [2]) ist sie $C_5H_{10}O_5$, d. h. eine Penta-Glycose.

Salpetersäure liefert Säuren mit 4 oder 5 Atomen Kohlenstoff.

Durch directe Hydrolyse der Jute-Faser ist ebenfalls Xylose erhalten worden.

Xylose, Arabinose und alle Materialien, welche diese liefern, geben beim Erwärmen mit Phloroglucin und Salzsäure die bekannte kirschrothe Färbung des Arabins, und es dient dies zur analytischen Erkennung von Xylose- oder Arabinose, d. h. wohl Penta-Glycose-Gruppen.

Ferner möge mitgetheilt werden, dass der Eine von uns aus Holz mit Phenylhydrazin Fällungen erhalten hat, welche dem Hydrazon der Mannose sehr ähnlich sind.

---

[1]) Chemiker-Ztg. 12, 1006, 1624.
[2]) Diese Berichte XXI, 3508.

211. A. Beythien und B. Tollens: Ueber Verbindungen der Raffinose mit Basen.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. B. Tollens.)

Wie der Rohrzucker bildet auch die Raffinose Verbindungen mit Basen, welche theilweise schwerer löslich in Wasser oder in Alkohol sind als die Raffinose selbst. Von diesen sind besonders die Strontian- und Natron-Raffinosate interessant, ersteres wegen der Beziehungen zu den mit Strontian in der Melasse der Rübenzuckerfabriken entstehenden Fällungen, letztere wegen der an die Zusammensetzung des Natron-Raffinosats geknüpften Schlüsse.

Di-Strontian-Raffinosat, $C_{18}H_{32}H_6 . 2SrO$, wird durch längeres Kochen concentrirter wässeriger Lösungen der Bestandtheile und schneller auf Zusatz von Alkohol gewonnen.

Von Natron-Raffinosaten wurden je nach der angewandten Menge Natron solche mit 7—8 pCt. Natrium und solche mit weniger Narium erhalten. 8 pCt. Natrium entspricht genügend einem Di-Natron-Raffinosat und steht im Einklange mit der durch andere Gründe gestützten Formel $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$ der Raffinose.

Es sind Baryt-, Kalk-, Bleioxyd-Raffinosate hergestellt worden. Ueber diese sowie über andere mit Raffinose angestellte Untersuchungen, über Phenylosazone und ihre Schmelzpunkte u. s. w. wird bald näher berichtet werden.

---

212. J. H. Washburn und B. Tollens: Ueber Mais und Gewinnung von krystallisirtem Rohrzucker aus demselben.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. B. Tollens.)

Aus den Maiskörnern war es bisher nicht gelungen, reinen Rohrzucker in Substanz abzuscheiden, obgleich das Verhalten der Extracte aus Mais gegen Fehling'sche Lösung und gegen das polarisirte Licht auf das Vorkommen von Rohrzucker deuten. Manche Autoren führen in der That »Zucker« in ihren Analysen auf, und zwar zuweilen recht erhebliche Quantitäten.

Wir haben, um den Rohrzucker womöglich rein und krystallisirt zu gewinnen, das Maismehl mit Alkohol extrahirt und Magnesia oder Kalk zugesetzt und ferner die Methode der Strontianfällung benutzt, welche bekanntlich im grössten Maassstabe zur

Melasseverarbeitung dient, und welche in der neuesten Zeit von E. Schulze (und Th. Seliwanoff) mit Erfolg analytisch angewandt worden ist.

Es ist uns gelungen, aus reifen Körnern von badischem Mais krystallisirten Rohrzucker mit allen seinen Eigenschaften zu gewinnen[1]), und etwas beträchtlichere Mengen Rohrzucker aus reifem amerikanischen Süssmais herzustellen, jenem Materiale, in welchem Atwater nach dem Verhalten gegen Fehling'sche Lösung 11 pCt. »Zucker« aufführt.

Näheres über diese Arbeit und eine sich daran schliessende quantitative Untersuchung des Süssmais in verschiedenen Stadien der Reife haben wir in einer ausführlichen Arbeit niedergelegt.

---

213. C. Hitzemann und B. Tollens: Vorläufige Notiz über Hexyljodür aus Sorbit.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. B. Tollens.)

Die Arbeiten von Vincent und Delachanal über Sorbit veranlassen uns zur vorläufigen Mittheilung der Resultate[2]) einer im Sommer 1888 ausgeführten Arbeit über Sorbit, indem wir uns vorbehalten, da die analytischen Zahlen z. Th. noch nicht so stimmen, wie es wünschenswerth ist, die Arbeit noch einmal zu wiederholen.

Aus Vogelbeersaft Sorbose zu erhalten, ist dem Einen von uns nicht geglückt, dagegen ist aus einer grösseren Portion des Saftes eine beträchtliche Quantität Sorbit krystallisirt. Dieser hat nach mehrfacher Krystallisation Nadeln mit gegen 9 pCt. Wassergehalt, also von der Formel $C_6H_{14}O_6 + H_2O$, gegeben.

Mit Jodwasserstoff und Phosphor haben wir etwas eines bei gegen 168° siedenden Jodürs, $C_6H_{13}J$, bekommen, und dies beweist, dass Sorbit wirklich der Reihe mit 6 Atomen Kohlenstoff angehört.

---

[1]) Chem.-Ztg. 12, p. 1624.

[2]) S. Chem.-Ztg. 12, 1728.

214. A. Heffter: Notiz zur Darstellung der Gluconsäure.

(Eingegangen am 24. April.)

Wie Herzfeld (Ann. Chem. Pharm. 245, 27) gefunden hat, erhält man aus Glucose durch Behandlung mit rothem Quecksilberoxyd und Barytwasser vorwiegend Gluconsäure. Bei Versuchen, die zu anderen Zwecken angestellt wurden, fand ich zufällig, dass eine wässrige, mit gefälltem Quecksilberoxyd gekochte Glucoselösung nach dem Erkalten Krystalle ausschied. Der Versuch wurde nun in der Weise wiederholt, dass ich eine ca. 10-procentige, wässrige Glucoselösung so lange mit gelbem Quecksilberoxyd kochte, bis nichts mehr reducirt wurde. Dann wurde die noch heisse Flüssigkeit von dem reducirten Quecksilber und Quecksilberoxydul abfiltrirt. Beim Erkalten schieden sich aus dem Filtrat schöne, weisse, seidenglänzende Nadeln bis zu 2 cm Länge aus. Dieselben waren in Alkohol unlöslich, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich. Nachdem die Substanz mehrere Male aus Wasser umkrystallisirt worden war, wurde sie genauer untersucht. Sie enthält kein Krystallwasser, färbt sich bei 100° grau und zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser unter Abscheidung von Quecksilberoxydul. Die qualitative Untersuchung ergab ein Quecksilberoxydulsalz. Die quantitative Analyse hatte folgende Resultate:

	Gefunden		Ber. für $(C_6H_{11}O_7)_2Hg_2$
Hg	50.18	50.46	50.64 pCt.

Aus diesen Zahlen ging hervor, dass hier wahrscheinlich das Quecksilberoxydulsalz der Gluconsäure vorlag. Durch Zersetzung der reinen Verbindung mit Schwefelwasserstoff wurde die freie Säure als wenig gelblich gefärbter Syrup gewonnen und daraus das charakteristisch krystallisirende gluconsaure Calcium dargestellt. Die Analyse desselben sowie die polarimetrische Untersuchung zeigten, dass in der That Gluconsäure entstanden war. Es ist mir nicht gelungen, in der Mutterlauge ausser Spuren von nicht reducirtem Zucker einen anderen Körper aufzufinden. Ebenso wenig war die Entstehung von flüchtigen Säuren während der Oxydation nachzuweisen, so dass sich demnach nur Gluconsäure gebildet hat. Die Ausbeute ist sehr zufriedenstellend.

215. A. Heffter: Ueber die Einwirkung von Chloral auf Glucose.

(Vorläufige Mittheilung.)

[Eingegangen am 24. April.]

Bringt man wasserfreie reine Glucose bei Zimmertemperatur mit Chloral zusammen, so ist keine Einwirkung zu beobachten. Anders bei erhöhter Temperatur. Ich erwärmte ein Gemenge beider Substanzen (aus ungefähr gleichen Gewichtstheilen bestehend) im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade. Bald trat eine leichte Bräunung ein, und nach 1—2 Stunden war eine homogene dunkelbraune Masse entstanden, die in der Wärme zähflüssig, in der Kälte fast glashart war. Sie löste sich in kaltem und heissem Wasser schwer, leicht dagegen in heissem Alkohol. Die alkoholische Lösung wurde mit viel heissem Wasser verdünnt, wobei eine Abscheidung von harzigen Tropfen stattfand. Hiervon wurde abfiltrirt und das Filtrat zur Entfernung des Alkohols und freien Chlorals mehrmals eingedampft, dann mit Aether geschüttelt. Nach Verdampfung des Aethers blieben Krystalle zurück. Da sich aber im Verlauf zeigte, dass die neu entstandenen Verbindungen aus Wasser sehr gut krystallisirten, so wurde später von der Ausschüttelung abgesehen und das vom Alkohol und Chloral befreite Filtrat wieder mit Wasser verdünnt und zum Krystallisiren hingestellt. Es schieden sich Krusten von undeutlichen Krystallformen ab. Die Mutterlauge wurde weiter eingedampft und es erfolgte nun die Abscheidung von schönen sternförmig angeordneten Nadeln. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser wurden beide Körper gereinigt und stellten sich nun in ihren Eigenschaften folgendermaassen dar:

Der schwerlösliche krystallisirt in dünnen, perlmutterglänzenden Blättchen, die sich fettig anfühlen und geschmacklos sind; er ist in kaltem Wasser garnicht, in heissem wenig, leicht löslich in heissem Alkohol, Aether und Eisessig. Er enthält kein Krystallwasser und schmilzt bei 230°.

Die leichterlösliche Verbindung krystallisirt in weissen schönen Nadeln, die meist in Büscheln oder Sternen vereinigt sind. Sie ist in kaltem Wasser wenig löslich (0.65 auf 100 Th. Wasser bei 18.6°), leichter in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und Eisessig. Die Krystalle schmecken bitter, haben kein Krystallwasser und schmelzen bei 186°.

Die Analysen zeigten, dass beide Körper isomere oder polymere Verbindungen sind:

	leichtlösliche Verbindung	schwerlösliche Verbindung
C	30.90	31.10 pCt.
H	3.90	3.67 »
Cl	34.18	34.14 »

Diese Zahlen stimmen am besten für die Formel

$C_8H_{11}O_6Cl_3$ (C = 31.0, H = 3.55, Cl = 34.41).

Es hätte demnach ein Wasseraustritt stattgefunden.

Beide Verbindungen drehen die Polarisationsebene nach rechts und reduciren Fehling'sche Lösung, dagegen nicht gelbes Quecksilberoxyd. Sie erweisen sich als sehr indifferent gegen Natron- und Kalilauge und Säuren. Der schwerlösliche Körper wird sogar durch Kochen mit heisser concentrirter Salpetersäure nicht angegriffen, während der leichtlösliche dabei zersetzt wurde und ein gelbliches Oel lieferte, welches aber nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. In pharmakologischer Beziehung sind sie ganz verschieden. Die leichtlösliche Verbindung hatte schon in sehr kleinen Mengen deutlich giftige Wirkungen, die von der Chloralwirkung ganz verschieden waren; der andere Körper scheint dagegen völlig ungiftig zu sein. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung ist es mir gelungen, jeden der beiden Körper in eine Säure zu verwandeln, die beide aus Wasser in feinen weissen Nadeln krystallisiren und sich auch hinsichtlich der Eigenschaften ihrer Salze äusserst ähnlich verhalten. Ihr Chlorgehalt beträgt 36.1 bezw. 36.3 pCt. Indessen zeigen sie beide trotz wiederholten Umkrystallisirens verschiedene Schmelzpunkte.

Die aus der schwerlöslichen Substanz erhaltene Säure schmilzt bei 200—201°, die andere bei 215°. Sie reduciren beide Fehling'sche Lösung und bilden sehr schwer oder gar nicht lösliche mikrokrystallinische Baryum-, Calcium-, Kupfer- und Silbersalze. Die Analyse der beiden Baryumsalze ergab 18.25 und 18.50 pCt. Baryum. Die Alkalisalze sind sehr leicht löslich.

Mit dem genaueren Studium der beschriebenen Verbindungen nach der chemischen und pharmakologischen Seite hin werde ich mich weiter beschäftigen und gedenke auch das Verhalten anderer Kohlehydrate gegenüber dem Chloral in den Kreis meiner Untersuchungen hineinzuziehen.

Leipzig. Pharmakologisches Institut.

216. G. Brügelmann: Schluss-Bemerkungen über Krystallisation und physikalische Bindung[1]).

(Eingegangen am 24. April.)

1. Nach meiner jetzigen Auffassung ist es sachlich, einer chemischen Verbindung nur diejenigen Krystallformen, als ihr eigenthümliche, zuzuerkennen, welche sie im reinen, nicht aber im gemischtkrystallisirten Zustande annehmen kann.

Damit fallen die früher von mir berührten Fragen nach der Möglichkeit der Existenz von Verbindungen in allen Krystallsystemen, insbesondere auch die Auffassung des Krystallwassers und ab und zu ähnlich fungirender Verbindungen, wie des Aethylalkohols und des Benzols, als derartiger Körper, von selbst fort.

Uebrigens ist die ja naheliegende Frage, ob die Darstellung von Verbindungen in allen Krystallsystemen möglich ist, bereits lange vor dem Erscheinen meiner Mittheilungen behandelt — ich habe darauf schon in Mittheilung 2 hingewiesen[2]) — und von Hrn. A. Knop theoretisch bejaht worden[3]).

2. Die früheren Mittheilungen über obiges Thema beruhen auf dem Satze, dass »das gemischte Krystallisiren stattfinde, nach Maassgabe gleichzeitiger Krystallisation der Componenten.« Weitere Beobachtungen haben mich indessen zu der Erkenntniss geführt, dass weder directe noch indirecte Handhaben zu finden sind, um zu erfahren, ob und wann die Krystallisation zweier oder mehrerer Verbindungen, wie in jenem Satze gefordert wird, thatsächlich gleichzeitig, und zwar absolut gleichzeitig, erfolgt. Denn man kann weder Thermostaten in des Wortes eigentlichster Bedeutung construiren, noch Schmelz- und Erstarrungspuncte eben als Puncte, also als absolut constant, nachweisen. Zu diesem Zwecke wären Instrumente nöthig, welche ein Arbeiten mit mathematischer Genauigkeit gestatten; solche Instrumente sind aber bekanntlich ebenso wenig ausführbar wie ein Experimentiren und Beobachten mit mathematischer Genauigkeit.

Kurz, die aufgestellte Bedingung der absoluten Gleichzeitigkeit der Krystallisation ist practisch uncontrolirbar.

Somit ist dem früher von mir Entwickelten, da es sich eben ausschliesslich auf das Eintreten absoluter Gleichzeitigkeit stützt, nur der

---

[1]) Die früheren Mittheilungen finden sich in diesen Berichten XV, 1833 und XVII, 2359; Mitth. 2 nur im Chem. Centralbl. 1883, S. 471, 493 u. 507.

[2]) Chem. Centralbl. 1883, S. 509 unten.

[3]) Vgl. A. Knop, Molecularconstitution und Wachsthum der Krystalle 1867, S. 96 und A. Knop, System der Anorganographie 1876, S. 169.

Rang einer Ansicht zuzusprechen, der man durch exacte Versuche, der Natur der Sache nach, nicht beikommen kann oder die mit anderen Worten, experimentell weder zu beweisen noch zu widerlegen ist. Damit ist aber die s. Z. behandelte Angelegenheit endgültig für mich erledigt.

Bonn, im April 1889.

---

217. Hugo Bunzel: Ueber die Oxydation des α-Pipecolins. I.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Kiel.]

(Eingegangen am 24. April.)

Aus einer Reihe von Oxydationsversuchen, welche Schotten und Baum [1]) am Piperidin und Coniin ausführten, ist das Resultat hervorgegangen, dass, wenn man der Piperidinbase den basischen Charakter genommen, die Oxydation unter Sprengung des Ringes verläuft; jedoch nicht immer gleichartig. Verwandelt man die Base in das Urethan und oxydirt mit rauchender Salpetersäure, so entsteht eine um einen Kohlenstoff ärmere Amidosäure. Dagegen behält die Benzoylverbindung der Piperidinbase bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat alle Kohlenstoffatome.

Um zu erfahren, ob auch bei anderen Homologen des Piperidins die Oxydation in gleicher Weise von statten gehen würde, unternahm ich es, das von Ladenburg [2]) entdeckte α-Pipecolin nach Ueberführung in die Benzoylverbindung durch Permanganat der Oxydation zu unterwerfen.

Die von Ladenburg angegebene allgemeine Methode zur Gewinnung von Piperidin- aus Pyridinbasen setzte mich in den Besitz grösserer Mengen von α-Pipecolin. Hierbei möchte ich nicht unerwähnt lassen, dass man am schnellsten, ohne Vermittelung des Nitrosamins, zu einem reinen Product gelangt, wenn man sich die Eigenthümlichkeit des Pipecolins, mit Alkoholdämpfen überzugehen, zu Nutze macht. Nachdem man das Natriumalkoholat mit Wasser zersetzt hat, destillirt man aus dem Wasserbade ab. Das mit dem Alkohol übergehende α-Pipecolin ist nur durch eine sehr geringe Menge unangegriffenen Picolins und Kohlenwasserstoffs verunreinigt, so dass das hieraus erhaltene Chlorhydrat gleich als Rohproduct ein

---

[1]) Diese Berichte XV, 1947; XVI, 643; XVII, 2544; XIX, 500; XXI, 2235.
[2]) Diese Berichte XVII, 388; XVIII, 47.

festes, nur ganz schwach gelblich gefärbtes Krystallpulver darstellt. Die aus diesem durch Kali abgeschiedene Base geht nach zweimaligem Fractioniren zwischen 118 und 120° über. Aus 120 g α-Picolin (128—131°) wurden 96 g, also 80 pCt., innerhalb zweier Grade siedendes α-Pipecolin erhalten.

Benzoyl-α-pipecolin, $C_6H_{12}NCOC_6H_5$.

Zur Darstellung des Benzoyl-α-pipecolins wurden 20 g α-Pipecolin in einem Rundkolben mit einer Lösung von 16 g Natronhydrat in 16 g Wasser zusammengebracht. Hierzu wurden tropfenweis, unter beständigem Kühlen und Umschwenken 30—35 g Benzoylchlorid zugeführt. Nach Beendigung der Reaction wurde das Product mit Wasser versetzt und bis zur vollständigen Verflüssigung auf dem Wasserbade erwärmt. Das mit Aether aufgenommene Oel wird je zweimal abwechselnd mit verdünnter Natronlauge und Schwefelsäure, zuletzt mit Wasser ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung trocknet man mit Chlorcalcium und destillirt den Aether ab. Das Benzoyl-α-pipecolin hinterbleibt als farbloses Oel, das nach längerem Erwärmen auf dem Wasserbade und häufigem Umrühren später in der Kälte krystallinisch wird. Wasser ausgenommen, ist das Benzoyl-α-pipecolin in allen Lösungsmitteln leicht löslich. Aus absolutem Alkohol bildet es festzusammenhaftende weisse Krystallmassen vom Schmelzpunkt 44—45°. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

Berechnet für $C_{13}H_{17}NO$		Gefunden I.	II.	
C	76.85	76.89	—	pCt.
H	8.37	8.67	—	»
N	6.90	—	7.31	»
O	7.88	—	—	»

Benzoyl-δ-amidocapronsäure, $C_{13}H_{17}NO_3$.

10 g Benzoyl-α-pipecolin werden in 450 g Wasser suspendirt. Während man auf dem Wasserbade erwärmt, trägt man allmählich eine Lösung von 32—35 g Kaliumpermanganat in 450 g Wasser unter häufigem Umschütteln ein, wobei zu beachten ist, dass man den nächstfolgenden Antheil nicht eher hinzufügt, als bis die Farbe des Permanganats möglichst schwach geworden ist. Die Oxydation ist nach 10—15 Stunden beendigt. Man schüttelt dann zur Entfernung von etwa unangegriffenem Benzoylpipecolin einmal mit Aether aus und wiederholt es nach dem Absaugen des Braunsteins abermals. Aus dem Filtrat wird der aufgenommene Aether entfernt und durch Ansäuern mit Schwefelsäure die Benzoyl-δ-amidocapronsäure gewonnen. Sie krystallisirt hierbei langsam in kleinen Nädelchen, deren Ausscheidung durch wiederholtes Umrühren beschleunigt wird. Diese

zeigen einen Schmelzpunkt von 143°. Die Ausbeute an roher Säure war eine sehr wechselnde, die höchst erreichte betrug 75 pCt. des angewandten Pipecolins, für gewöhnlich aber überschritt sie nicht 50 pCt. Nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisiren aus Essigäther bezw. Wasser wurde der Schmelzpunkt auf 148° erhöht. Die Analysen der aus Essigäther umkrystallisirten Säure zeigten durchweg einen zu hohen Kohlenstoffgehalt. Die aus Wasser umkrystallisirte Säure dagegen lieferte eine gut stimmende Analyse.

	Berechnet für $C_{13}H_{17}NO_3$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
		Aus Essigäther		Aus Wasser		
C	66.38	—	66.75	66.14	—	pCt.
H	7.23	7.34	7.65	7.20	—	»
N	5.96	—	—	—	6.39	»
O	20.43	—	—	—	—	»

Die Säure ist aus dem Benzoyl-α-pipecolin in der Weise hervorgegangen, dass sich bei der Oxydation die Bindung zwischen dem Stickstoff und der in α'-Stellung stehenden CH_2-Gruppe löst, und diese in Carboxyl verwandelt wird.

Die gleichzeitig gebildete Amidogruppe tritt in der Kette in δ-Stellung zum Carboxyl. Die 6 Kohlenstoffatome enthaltende Säure ist demnach als Benzoyl-δ-Amidocapronsäure anzusprechen. Dieselbe ist in heissem Essigäther sehr viel leichter löslich als im kalten und wird daraus in kurzen, gedrungenen, weissen Krystallbüscheln erhalten. Aus heissem Wasser krystallisirt sie in langen Nadeln. Von kaltem Alkohol wird sie leicht, von Aether nicht gelöst. Mit Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig, auch konnte nicht bemerkt werden, dass sie beim Aufkochen Benzoësäure bildete, das geschah vielmehr erst beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr mit concentrirter Salzsäure auf 180°. Nach drei Stunden war alle Benzoësäure abgespalten. Sie besitzt saure Eigenschaften und treibt aus Carbonaten Kohlensäure aus. Von ihren Salzen ist das

Zinksalz

gut charakterisirt. Es entsteht, wenn man zu der Lösung der Säure in vielem heissen Wasser Zinkcarbonat im Ueberschuss hinzufügt, heiss filtrirt und auf dem Wasserbade langsam abdampft. Das Salz scheidet sich dann meist an der Oberfläche in flachen, weissen, gebogenen Nadeln ab, welche sich gegenseitig durchwachsen. Sie besitzen den Schmp. 212—213°. Getrocknet zeigen sie einen schönen Glanz, welchen sie beim langen Stehen über Schwefelsäure im Vacuum verlieren. Dieser Verlust des Glanzes ist verknüpft mit dem eines Moleküles Krystallwasser, mit dem das Salz krystallisirt.

Das ergaben die Verbrennungen.

	Berechnet für $(C_{13}H_{16}NO_3)_2Zn + H_2O$	Gefunden	Berechnet für $(C_{13}H_{16}NO_3)_2Zn$	Gefunden
Zn	11.79	11.24	12.19	— pCt.
C	56.62	56.61	58.54	58.52 »
H	6.17	6.63	6.00	6.50 »

Das Silbersalz

entsteht aus leicht löslichen Salzen der Säure, ja sogar aus dem Zinksalz durch Fällung mit Silbernitrat als amorpher Niederschlag. Werden beide Lösungen in der Wärme zusammengebracht, so krystallisirt das Silbersalz beim Erkalten in kleinen, weissen Krystallwarzen aus, welche selbst nach monatelangem Aufbewahren ihre Farbe nicht ändern.

Die Silberbestimmung ergab ein wasserfreies Salz.

	Ber. für $C_{13}H_{16}NO_3Ag$	Gefunden
Ag	31.58	31.60 pCt.

Das Kupfersalz fällt aus Lösungen von Salzen der Säure durch Kupferacetat als blauer, später grün werdender voluminöser Niederschlag, der in Wasser unlöslich ist und beim Kochen Kupferoxydul absetzt.

Das Barytsalz, aus dem Carbonat erhalten, ist in Wasser und absolutem Alkohol äusserst leicht löslich. Beim Verdunsten des letzteren bleibt es als schwach gelblich gefärbtes Oel zurück, aus welchem später Krystallkügelchen strahliger Structur oder Blättchen sich ausscheiden; schliesslich erstarrt alles zu einer gleichmässig festen weissen Masse.

Das Ammoniaksalz hinterbleibt beim Eindampfen der Säure mit Ammoniakflüssigkeit als ein zähflüssiger Körper, der beim wiederholten Abdampfen mit Wasser alles Ammoniak wieder abspaltet.

α'-Oxy-α-pipecolin.

Destillirt man die Benzoyl-δ-amidocapronsäure aus einer Retorte, so geht der grösste Theil zwischen 165—168° über. Zurück bleibt nur wenig Kohle. Das Destillat erstarrt schon im Ausflussrohr und muss mit der Flamme weiter übergetrieben werden.

Es wird dann mit einer verdünnten Sodalösung einmal aufgekocht und nach dem Erkalten mit Chloroform ausgeschüttelt. Das benzoësaure Natron hinterbleibt in wässriger Lösung, während aus der Chloroformlösung nach Entfernung des Chloroforms ein schnell krystallinisch werdender Körper gewonnen wird. Derselbe ist in Wasser und allen gebräuchlichen Lösungemitteln leicht löslich, am relativ schwersten in Essigäther, aus welchem er analysenrein in Blättchen resp. Tafeln vom Schmelzpunkt 84° krystallisirend er-

halten wird. Seine Lösungen zeigen auf Lakmus ein neutrales Verhalten.

Die Analyse stimmt auf einen Körper, der entstanden ist aus der Benzoyl-δ-amidocapronsäure durch Austritt von Benzoësäure, indem das Carboxyl für die Benzoylgruppe das Hydroxyl hingiebt. Das so entstandene innere Anhydrid, ein Lactam, bildet einen sechsgliedrigen Ring mit einer Seitenkette und ist zu betrachten als α'-Oxy-α-pipecolin.

Zahlen der Analyse:

	Berechnet für $C_6H_{11}NO$	Gefunden I.	II.	III.	
C	63.72	64.39	63.77	—	pCt.
H	9.73	9.97	9.96	—	»
N	12.39	—	—	12.80	»
O	14.16	—	—	—	»

218. Gottfried Plath: Ueber β'-Aethyl-α-Stilbazol und einige seiner Derivate.

(Aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.)

(Eingegangen am 24. April.)

In der vor einiger Zeit[1]) von mir in diesen Berichten veröffentlichten Mittheilung habe ich über eine Base $C_{15}H_{15}N$, das β'-Aethyl-α-Stilbazol berichtet, die durch Einwirkung von Benzaldehyd auf Aldehydcollidin entstanden war. Durch Reduction mit rauchender Jodwasserstoffsäure konnte daraus eine Base $C_{15}H_{17}N$, und nach der bekannten Ladenburg'schen Reductionsmethode eine solche von der Formel $C_{15}H_{23}N$ erhalten werden.

Was die erste derselben betrifft, so kann ich noch hinzufügen, dass die aus Ligroïn erhaltenen, derben Krystalle dem monoklinen System angehören und die Symmetrieebene senkrecht zur Tafelfläche und parallel zur längeren Kante haben. Leider sind die Flächen der Krystalle etwas matt, so dass eine Messung der Winkel nicht ausgeführt werden konnte.

Ferner möchte ich über die dritte der oben genannten Basen, das β'-Aethyl-α-Stilbazolin, von der Zusammensetzung:

$$C_2H_5 . C_5H_9N . CH_2 . CH_2 . C_6H_5$$

[1]) Diese Berichte XXI, 3086.

in Bezug auf Salze und physiologische Wirkung noch einige Ergänzungen folgen lassen.

Die Salze der Base neigen so wenig zur Krystallisation, dass es mir nicht gelungen ist, trotz der mannigfaltigsten Versuche, auch nur eines gut krystallisirt zu erhalten.

Das salzsaure Salz ist sehr leicht löslich, so dass es selbst aus ziemlich concentrirten Lösungen nicht abgeschieden wird. Beim Verdunsten im Exsiccator blieb es als zäher Syrup zurück, der auch nach wochenlangem Stehen nicht fest wurde. Auch konnte durch andere Lösungsmittel, wie Benzol oder Ligroïn, kein besseres Resultat erzielt werden.

Das Platindoppelsalz fällt zwar fest aus, doch bildet es einen structurlosen, käsigen Niederschlag, der schon beim gelinden Erwärmen zur Verharzung neigt. Da das Goldsalz vollkommen ölig fiel, so wurde eine grössere Portion des unreinen Platinsalzes dargestellt, dasselbe mit Schwefelwasserstoff zerlegt, um so eine reinere Lösung des salzsauren Salzes zu erhalten. Nach dem Abfiltriren des Schwefelplatins konnte aus dem farblosen, eingedampften Filtrat das Platinsalz in zwar nicht unschöner, aber auch nicht krystallinischer Form erhalten werden. Es lässt sich nicht in üblicher Weise mit Aether-Alkohol waschen, da es hiemit sofort auf dem Filter zusammenschmilzt. Eine Platinbestimmung des mit kaltem Wasser gewaschenen Salzes ergab 22.99 pCt. Platin, während der Formel $(C_{15}H_{23}N.HCl)_2PtCl_4$ 23.04 pCt. Platin entsprechen.

Das Goldsalz konnte selbst aus der durch das Platinsalz gereinigten salzsauren Lösung nicht fest erhalten werden. Es fiel als Oel aus und erstarrte selbst nach wochenlangem Stehen unter dem Exsiccator nicht.

Was die physiologische Wirkung des β'-Aethyl-α-Stilbazolins betrifft, so konnte ein ähnliches Resultat erwartet werden, wie bei der nicht äthylirten Base[1]). Die Versuche, welche mit einer vollkommen neutralen Lösung der Base in Salzsäure vorgenommen wurden, sind von Herrn Prof. Dr. Falck gütigst ausgeführt. Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank dafür auszusprechen. Die Resultate der Untersuchung sind die folgenden:

»Das Aethylstilbazolinchlorhydrat steht in der Wirkungsintensität dem Stilbazolin sehr nahe; für letzteres stellte sich die minimste letale Gabe zu 96.14 mg (bezogen auf 1000 g Gewicht der weissen Maus), während von dem jetzt untersuchten Salze 100.4 mg schnell tödteten, 95.7 mg wohl heftige Vergiftung, nicht aber den Tod bewirkten. — Qualitativ unterscheidet sich das Aethylderivat durch die heftigen Krämpfe, welche theils tonisch, theils clonisch, schon bald nach der

[1]) Baurath, diese Berichte XXI, 824.

Einspritzung hervortraten, und mit Unterbrechungen, bis fast zum Tode andauern können. Auch nicht letale Gaben — selbst 70.4 mg für 1000 g Gewicht — bewirken sehr heftige Streck- und Zitterkrämpfe.«

Sprengung der doppelten Bindung durch Addition von Radikalen.

In der erwähnten Mittheilung habe ich bereits angegeben, dass es mir gelungen ist, durch Auflösen der doppelten Bindung und Addition von Brom einen Körper von der Formel

$$C_2H_5 . C_5H_3N . CHBr . CHBr . C_6H_5$$

zu erhalten. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 127.5—128° im Roth'schen Apparat[2]). Die Analysen bestätigen die obige Formel:

Ber. für $C_{15}H_{15}NBr_2$		Gefunden I.	II.	III.	
C	48.78	48.98	—	—	pCt.
H	4.07	4.28	—	—	»
Br	43.36	—	43.79	43.00	»

Das Dibromid krystallisirt aus Aether in weissen, nierenförmigen Krystallwarzen, aus Alkohol in rosettenförmigen, feinen Nädelchen, aus Chloroform und Schwefelkohlenstoff in Form eines äusserst zierlichen maschenförmigen Netzwerkes, aus Benzol in undeutlichen kleinen Krystallen.

Es wurde nun versucht, das Brom durch andere Radikale zu ersetzen, und deshalb zunächst die Acetylgruppe eingeführt.

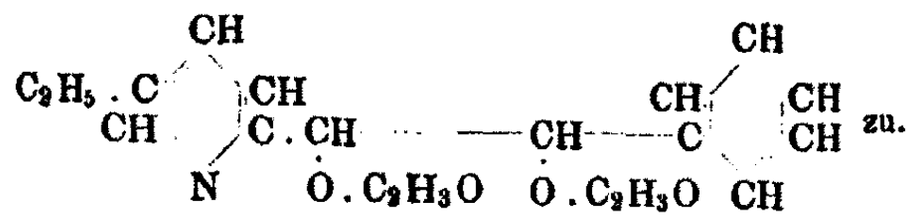
Nach der Vorschrift von Forst und Zincke[3]), welche in dem Stilbendibromid das Brom durch $C_2H_3O_2$ ersetzten, um daraus durch Verseifung das Hydro- und Isohydrobenzoïn zu gewinnen, wurden 5 g Bromproduct mit 4.5 g Silberacetat unter Zusatz von etwas Eisessig zu einem dünnen Brei angerührt, und das Ganze am Rückflusskühler 5 Stunden bei beginnendem Sieden des Eisessigs erhalten. Nach dieser Zeit vermehrt sich die Menge des ausgeschiedenen Bromsilbers nicht mehr. Es wird dann heiss filtrirt, der Niederschlag erst mit concentrirter heisser, dann mit verdünnter heisser Essigsäure gewaschen, und das Filtrat mit Wasser gefällt. Es scheidet sich dabei ein braunes Oel ab, das sich aber nicht von der übrigen Flüssigkeit trennt. Dasselbe wurde mit Aether extrahirt, und dieser Auszug so lange mit 6—8 procentiger Kaliumcarbonatlösung gewaschen, bis das Waschwasser alkalisch abläuft. Nach dem Trocknen

[1]) Diese Berichte XXI, 3098.
[2]) Diese Berichte XIX, 1970.
[3]) Ann. chem. Pharm. 182, 262.

mit Chlorcalcium und Abdestilliren des Aethers blieb ein braunes, ziemlich dickflüssiges Oel von schwachem, aber nicht Essigsäuregeruch, so dass eine freiwillige Zersetzung in der Richtung einer Abspaltung von Essigsäure nicht stattzufinden scheint. Die Bildung der vorliegenden Diacetylverbindung geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_{15}H_{15}NBr_2 + 2AgC_2H_3O_2 = C_{15}H_{15}N(OC_2H_3O)_2 + 2AgBr$$

und es kommt dem Körper mithin die Constitution



zu.

Eine Reinigung der Verbindung durch Destillation lässt sich nicht bewerkstelligen, da dieselbe sich zersetzt, selbst wenn man im Vacuum und mit Anwendung einer Capillaren arbeitet. Die Flüssigkeit schäumt ausserordentlich stark auf und steigt regelmässig unter völliger Zersetzung in die Vorlage über. Bei gewöhnlichem Luftdruck findet nicht ein so heftiges Schäumen statt, und es gelingt bei directem Erhitzen des Kölbchens, eine kleine Menge Substanz unzersetzt überzutreiben. Dieselbe stellt ein hellrothes, dünnflüssiges Oel dar, von neutraler Reaction, dessen Siedepunkt etwa bei 315—320° liegt. Die Hauptmenge der Substanz geht auch hier in Folge von Zersetzung verloren. Die Analysen führten zur Formel $C_{19}H_{21}NO_4$.

Ber. für $C_{19}H_{21}NO_4$		Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	69.72	69.69	69.60	—	—	pCt.
H	6.42	6.57	6.60	—	—	»
N	4.28	—	—	4.72	4.43	»

Die Verbindung wird schon nach einigen Tagen dunkel und zähflüssig; sie ist in Wasser so gut wie unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich, ebenso in mässig verdünnter Essigsäure.

Es wurde ferner der Versuch gemacht, an Stelle des Broms oder des Acetyls die Hydroxylgruppe einzuführen, um auf diese Weise sauerstoffhaltige Basen zu gewinnen; leider sind aber die Resultate nach dieser Richtung hin bis jetzt negativ ausgefallen.

In der Hoffnung, eine Reaction im Sinne der Gleichung:

$$C_2H_5 . C_5H_3N . CHBr . CHBr . C_6H_5 + 2H_2O$$
$$= C_2H_5 . C_5H_3N . CH(OH) . CH(OH) . C_6H_5 + 2HBr$$

zu erzielen, wurde das Bromproduct mit der 20fachen Menge Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 130—140° erhitzt, nachdem bei 100°, 110° und 120° noch keine rechte Einwirkung sichtbar war. Ein Theil wird dabei in theerige Producte verwandelt, während das Wasser

eine gelbe Farbe annimmt. In demselben lässt sich eine nicht unbeträchtliche Menge Bromwasserstoff durch Silbernitrat nachweisen. Der Röhreninhalt wurde filtrirt, einige Male sauer mit Aether ausgeschüttelt, und darauf mit kohlensaurem Kali alkalisch gemacht. Es fällt dabei ein halbfestes gelbes Pulver aus, das durch Ausschütteln mit Aether gesammelt und in dieser Lösung mit geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet wurde. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb ein braunes Oel, das ziemlich bald fest wurde, und dann vollkommen die Eigenschaften des β''-Aethyl-α-Stilbazols zeigte. Der Körper liess sich mit überhitztem Wasserdampf in derselben Weise übertreiben, wie die Ausgangsbase, der Schmelzpunkt lag bei 58°, und eine Analyse bestätigte die Formel $C_{15}H_{15}N$.

	Ber. für $C_{15}H_{15}N$	Gefunden
C	86.14	85.78 pCt.
H	7.18	7.42 »

Dahingegen würde sich berechnen für $C_{15}H_{17}NO_2$, d. h.:

$$C_2H_5 . C_5H_3N . CH(OH) . CH(OH) . C_6H_5$$

C 74.08 und H 6.99 pCt.

und für $C_{15}H_{15}NO$, d. h.:

$$C_2H_5 . C_5H_3N . \underset{\diagdown O}{CH}—CH . C_6H_5$$

C 80.00 und H 6.67 pCt.

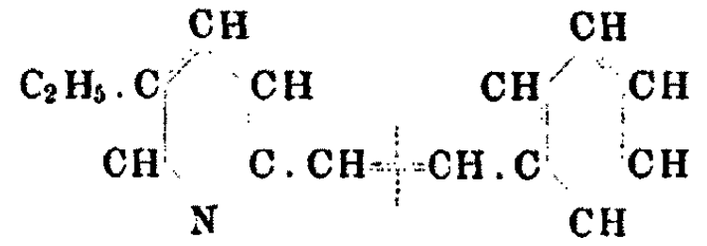
Die Bromatome sind also bei dieser Reaction wieder ausgetreten, und die doppelte Bindung ist wieder hergestellt. Die Bromwasserstoffreaction des Wassers ist in Folge dessen auf eine weitergehende Zersetzung zurückzuführen. Vielleicht lässt sie sich in der Weise erklären, dass ein Molekül Brom ein Molekül Wasser unter Bildung von 2 Molekülen Bromwasserstoff zerlegt hat, und dass der freiwerdende Sauerstoff zur Oxydation eines Theils der Verbindung verwandt worden ist. Nachweisen liess sich der Sauerstoff nicht, da nicht einmal Druck in den Röhren beim Oeffnen vorhanden war.

Ein Zusatz von Bleioxyd führte zu keinem besseren Resultat.

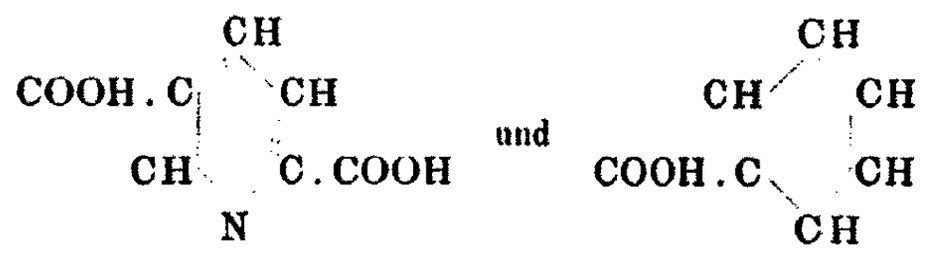
Schliesslich wurde auch ein Versuch gemacht, aus der Acetylverbindung durch Verseifen den hydroxylirten Körper zu gewinnen. Leider war eine durch Destillation gereinigte Acetylverbindung nicht zugänglich, so musste sich der Versuch auf das unreine Product beschränken. Beim anhaltenden Kochen mit Wasser und etwas Schwefelsäure löste sich zwar das braune Oel, doch konnte durch nachheriges Uebersättigen mit Kaliumcarbonat nur ein völlig unreiner Körper erhalten werden, der sich nicht umkrystallisiren liess und auch keine Salze gab.

Oxydation des β'-Aethyl-α-Stilbazols.

Um zu ermitteln, ob der Base wirklich die früher angegebene Constitutionsformel entspricht, wurde die Base mit Kaliumpermanganat oxydirt; es mussten sich dann als Oxydationsproducte sowohl Isocinchomeronsäure als auch Benzoësäure ergeben. Es war anzunehmen, dass eine Spaltung des Moleküls bei der doppelten Bindung stattfindet, so dass die genannten Säuren nach folgendem Schema entstehen:



giebt



Gemäss der Gleichung:

$$3C_{15}H_{15}N + 20KMnO_4 = 3C_7H_5NO_4 + 3C_7H_6O_2 + 3CO_2 + 20MnO_2 + 10K_2O + 6H_2O$$

wurden zu 8 g Base 40 g Kaliumpermanganat gegeben, letzteres in 2procentiger Lösung. Die Reaction wurde durch Erwärmen auf dem Wasserbad und durch häufiges Umschütteln unterstützt. Nach etwa 20 Stunden war Entfärbung eingetreten. Es wurde dann heiss vom Braunstein abfiltrirt, derselbe noch einige Male mit Wasser ausgekocht und dieses mit dem ersten Filtrat vereinigt. Dann wurde mit Schwefelsäure genau neutralisirt und unter möglichster Erhaltung der neutralen Reaction die Flüssigkeit bis auf ein kleines Volumen abgedampft. Durch Zusatz des gleichen Volumens Alkohol wurde dann das schwefelsaure Kalium gefällt und von dem Niederschlag abgesaugt. Nach Entfernung des Alkohols wurde die Benzoësäure durch überschüssige Schwefelsäure ausgefällt, wobei, wie sich später ergab, auch die Isocinchomeronsäure mit niedergeschlagen wird. Die Krystallstallmasse wurde daher einer mehrmaligen fraktionirten Krystallisation unterworfen, wodurch es gelingt, in der schwer löslichen Fraction reine Isocinchomeronsäure zu erhalten. Hr. Prof. Dr. Ladenburg hatte die Güte, mir von der durch Schlaugk[1]) aus Collidin erhaltenen Isocinchomeronsäure zur Verfügung zu stellen. Die beiden Säuren stimmten in allen Eigenschaften genau überein, namentlich im Schmelz-

[1]) Dürkopf und Schlaugk, diese Berichte XXI, 294.

punkt, der bei beiden im offenen Becherglas bei 236°, in Roth's Apparat bei 248° lag. Die Analysen der bei 100° getrockneten Substanz bestätigten ferner die Formel $C_7H_5NO_4$:

	Berechnet für $C_7H_5NO_4$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	50.30	50.43	—	pCt.
H	2.99	3.40	—	»
N	8.38	—	8.50	»

Die Benzoësäure konnte durch die fractionirte Krystallisation nicht völlig rein erhalten werden, sondern zeigte stets einen etwas zu hohen Schmelzpunkt, jedenfalls von geringen Mengen von Isocinchomeronsäure herrührend. Die Krystallmasse wurde deshalb im Sandbade der Sublimation durch Fliesspapier unterworfen, wobei die Säure in glänzend weissen, langen, feinen Nadeln erhalten wurde. Dieselbe charakterisirte sich als Benzoësäure durch den eigenthümlichen, zum Husten reizenden Geruch, sowie durch den Schmelzpunkt von 123° (in Roth's Apparat). Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung $C_7H_6O_2$.

	Berechnet für $C_7H_6O_2$	Gefunden
C	68.85	68.74 pCt.
H	4.92	5.10 »

Es sei für die Constitution der Stilbazolbase nach darauf hingewiesen, dass der Nachweis der mittleren doppelten Bindung durch die Addition von H, Br und $C_2H_3O_2$ erbracht ist.

Kiel, im Februar 1889. Neues chemisches Institut.

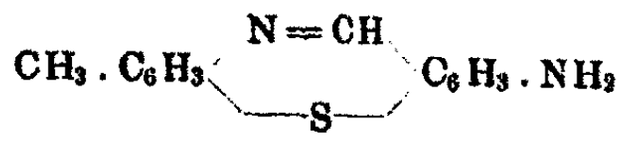
---

219. W. Pfitzinger und L. Gattermann: Zur Constitution des Primulins.

(Eingegangen am 17. April.)

In No. 65 der »Abstracts of the proceedings of the Chemical Society« p. 46, sowie in No. 13 der Chemiker-Zeitung vom 13. April finden wir eine Mittheilung des Hrn. A. G. Green über »Die Constitution von Primulin und verwandten Schwefelverbindungen«, welche uns veranlasst, schon jetzt unsere Versuche über den gleichen Gegenstand mitzutheilen. Es sei im Voraus bemerkt, dass dieselben uns zur Aufstellung einer anderen Constitutionsformel als der von genanntem Forscher geführt haben. Während nämlich Green annimmt, dass im sogenannten »Dehydrothiotoluidin« (vergl. diese Berichte XXII, 330,

422, 580) das Schwefelatom mit je einem Kohlenstoffatom zweier Benzolkerne, wie z. B. im Phenylsulfid, verbunden sei, sind wir sowohl durch die Spaltung, sowie besonders durch eine unzweideutige Synthese eines einfachen Derivates jener Base zu der Annahme gezwungen, dass das Schwefelatom nur mit einem Kernkohlenstoffatom und andererseits mit dem Kohlenstoffatom der Seitenkette eines zweiten Benzolrestes in Verbindung steht. Der Unterschied zwischen unserer Auffassung und derjenigen Green's tritt am deutlichsten zu Tage, wenn wir beide Constitutionsformeln einander gegenüberstellen.

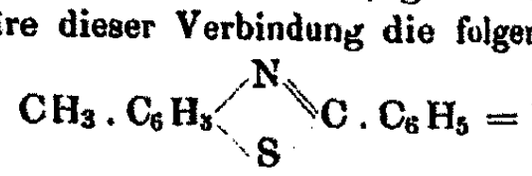


} Green.

} Pfitzinger und Gattermann.

Zur Bekräftigung unserer Ansicht lassen wir die experimentellen Belege folgen.

Wie der Eine von uns bereits in diesen Berichten (XXII, 422) mitgetheilt hat, erhält man durch Diazotiren des Dehydrothiotoluidins in siedender alkoholischer Lösung einen bei 118° schmelzenden, in langen, farblosen Nadeln krystallisirenden, schwach basischen Körper, welcher aus jenem durch Ersetzung der Amidogruppe durch Wasserstoff entstanden ist. Bezüglich des Schmelzpunktes dieser Substanz sei bemerkt, dass derselbe nach wiederholtem Umkrystallisiren grösserer Substanzmengen, als sie früher zur Verfügung standen, etwas höher, nämlich bei 122—123°, gefunden wurde. Unserer Auffassung nach wäre dieser Verbindung die folgende Constitution zuzuschreiben:

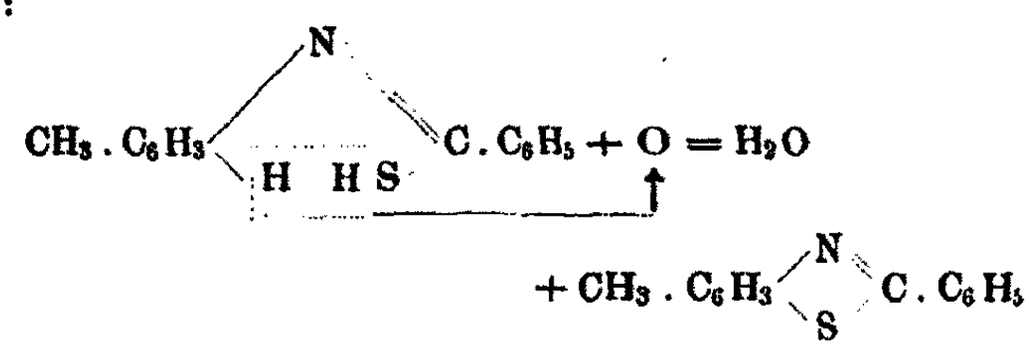


= Benzenyl-*p*-*m*-Amidothiokresol.

Diese gehörte demnach einer Körperklasse an, welche nach A. W. Hofmann durch Erhitzen von Säureaniliden mit Schwefel (diese Berichte XII, 2359), nach P. Jacobson durch Oxydation von Thioaniliden mit rothem Blutlaugensalz (diese Berichte XIX, 1068), sowie schliesslich durch innere Anhydridbildung aus säuresubstituirten Orthoamidothiophenolen gewonnen werden kann. In der That ist ein Körper von gleichen Eigenschaften bereits von Hess (diese Berichte XIV, 493) nach letzterer Methode aus *p*-*m*-Amidothiokresol und Benzoylchlorid dargestellt. Den unzweideutigen Beweis der Identität dieser zwei Substanzen haben wir fernerhin dadurch gebracht, dass wir die nach der Methode von Jacobson synthetisch dargestellte Base mit der unsrigen verglichen und dieselbe der charakteristischen Spaltung durch Schmelzen mit Aetzkali unterwarfen.

Synthese der amidfreien Thiobase nach Jacobson.

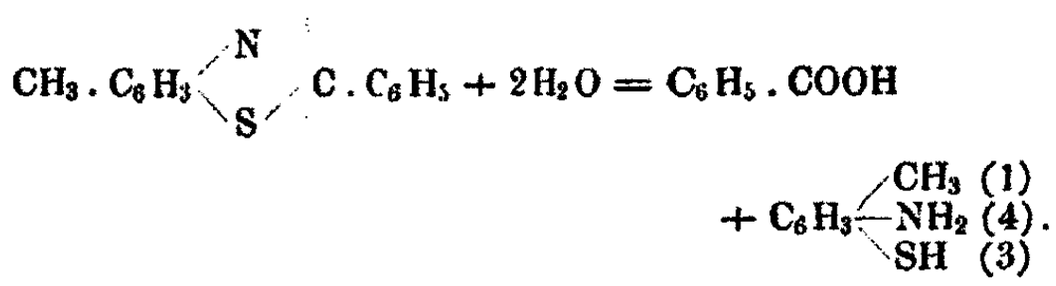
Nach der Methode dieses Forschers musste unsere Base durch Oxydation des *p*-Thiobenztoluids nach folgender Gleichung zu erhalten sein:



Das Thiobenztoluid stellten wir uns dar, indem wir *p*-Benztoluid in sein Imidchlorid überführten und auf dieses in Benzollösung Schwefelwasserstoff einwirken liessen. Nach Verlauf von 24 Stunden hatten sich grosse, glänzende, gelbe Krystalle abgeschieden, welche sich durch den bei 128° liegenden Schmelzpunkt mit dem bereits bekannten *p*-Thiobenztoluid identisch erwiesen. Zur Oxydation wurde die in Natronlauge gelöste Substanz in eine Ferricyankaliumlösung eingegossen, wobei sich sofort ein flockiger Niederschlag ausschied, welcher aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt in Form langer, farbloser Nadeln vom Schmelzpunkt 122—123° erhalten wurde. Schmelzpunkt, Krystallform, sowie alle sonstigen Eigenschaften erwiesen die auf die beschriebene Weise synthetisch erhaltene Substanz als vollkommen identisch mit der aus dem Dehydrothiotoluidin gewonnenen.

Spaltung der amidfreien Thiobase.

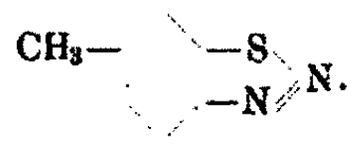
Als weiterer Beleg für die von uns aufgestellte Constitution der Base konnte deren Spaltung in der Kalischmelze dienen, welche nach A. W. Hofmann nach folgender Gleichung verlaufen musste:



Wir fügten zu diesem Zwecke zu 5 g in einem Reagenzglase geschmolzenen Aetzkalis 2.3 g der aus Dehydrothiotoluidin gewonnenen und sorgfältig gereinigten Base. Dieselbe schwimmt anfangs als ölige Schicht auf dem Kali und geht bei fortgesetztem Erwärmen und Umschütteln plötzlich in Lösung, wobei die ganze Masse momentan krystallinisch erstarrt. Aus der klaren, wässrigen Lösung der Schmelze wird durch überschüssige Salzsäure ein farbloser, krystallinischer Niederschlag gefällt, welcher mit Aether aufgenommen und aus Wasser

umkrystallisirt in Form farbloser Nadeln erhalten wurde. Dieselben schmolzen nach der Sublimation bei 122.5° und gaben sich auch durch alle übrigen Eigenschaften als Benzoësäure zu erkennen.

Aus der sauren Lösung fiel durch doppeltkohlensaures Natrium ein krystallinischer Niederschlag aus, welcher ohne Zweifel das freie Amidothiokresol darstellte. Wegen der leichten Zersetzlichkeit desselben zogen wir es vor, dasselbe nicht als solches zu isoliren, sondern durch Ueberführung in sein Diazosulfid nach P. Jacobson zu charakterisiren. Die saure Lösung wurde zu diesem Zwecke unter Eiskühlung so lange mit Nitrit versetzt, bis dieselbe auf Jodkaliumstärkepapier reagirte. Es schied sich dabei ein Oel ab, welches jedoch bald krystallinisch erstarrte und aus Ligroïn in grossen schiefwinkligen Tafeln vom Schmelzpunkt 42—43° anschoss. Ein Körper, welcher unserer Anschauung nach mit diesem identisch sein musste, ist kürzlich von P. Jacobson und E. Ney (diese Berichte XXII, 910) beschrieben. Derselbe hat die folgende Constitution:



In der That stimmen Schmelzpunkt, Krystallform, Geruch, Verhalten beim Erhitzen, Farbenreaction des hierbei entstehenden Disulfids u. s. w. vollkommen mit einander überein. So zeigt z. B. unser Körper den für die Diazosulfide charakteristischen, süsslichen, Nitrobenzol ähnlichen Geruch; beim Erhitzen auf ca. 250° giebt er Stickstoff ab und liefert dabei ein Disulfid, welches sich in concentrirter Schwefelsäure mit prächtig königsblauer Farbe löst. Die nach unserer Constitutionsformel zu erwartenden Spaltungsproducte sind also thatsächlich entstanden.

Spaltung des Dehydrothiotoluidins.

Das Dehydrothiotoluidin musste sich als Amidoderivat der eben behandelten Base bei der Kalischmelze in *p*-Amidobenzoësäure und das gleiche Amidothiokresol spalten:

$$CH_3 . C_6H_3 \begin{matrix} N \\ S \end{matrix} C . C_6H_4 . NH_2 + 2H_2O = C_6H_4 < \begin{matrix} NH_2 & (1) \\ COOH & (4) \end{matrix}$$

$$+ C_6H_3 \begin{matrix} CH_3 & (1) \\ NH_2 & (4) \\ SH & (3) \end{matrix} .$$

Die Spaltung wurde in folgender Weise vorgenommen: In einem Silbertiegel wurden 10 g der Base mit 25 g Kali bei einer Temperatur von 250—270° so lange geschmolzen, bis eine Probe der Schmelze sich in Wasser klar löste. Die alkalische Lösung wurde dann mit

Kohlensäure gesättigt, wobei sich ein Theil des Amidothiokresols ausschied, welches durch Einwirkung von salpetriger Säure in das bei 42—43° schmelzende Diazosulfid übergeführt wurde.

Das Filtrat wurde mit Essigsäure sauer gemacht, ausgeäthert und der ätherischen Lösung die Amidobenzoësäure durch Schütteln mit Sodalösung entzogen. Wir erhielten so eine Säure, welche aus Wasser in langen, farblosen, bei 182—183° schmelzenden Nadeln krystallisirte und sich durch alle chemischen Reactionen als Amidosäure erwies. Eine Probe reiner *p*-Amidobenzoesäure schmolz an unserem Thermometer bei der gleichen Temperatur. Also auch hier sind die unserer Constitutionsformel entsprechenden Spaltungsproducte nachgewiesen.

Sind die von uns erzielten Resultate nun nicht etwa auch mit der Green'schen Formel vereinbar! Was zunächst die Kalispaltung anbelangt, so lässt sich diese zwar auf dem Papiere unter Zugrundelegung dieser Formel erklären; allein wenn man bedenkt, wie fest der Schwefel im Phenylsulfid und davon derivirenden Körpern — und zu diesen müssten wir doch einen Körper von der Green'schen Constitutionsformel rechnen — gebunden ist, wie glatt die Kalispaltung nur die zwei oben beschriebenen Körper liefert, während dieselbe bei der von Green angenommenen Structur aller Wahrscheinlichkeit nach auch noch nach anderen Richtungen verlaufen würde, so machen bereits diese Erwägungen jene Formel zu einer sehr unwahrscheinlichen. Völlig unhaltbar wird dieselbe, wenn wir unsere Synthese der amidfreien Base heranziehen. Wir sind dabei von einem Körper ausgegangen, welcher nachgewiesenermaassen das Schwefelatom in Bindung mit einem Kohlenstoffatom der Seitenkette enthält, was in directem Widerspruche zu der Green'schen Formel steht.

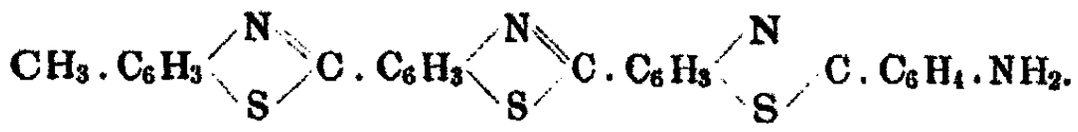
Spaltung der Primulinbase.

Die Aufklärung der Constitution der wahren Primulinbase ist uns wegen der äusserst schwierigen Reinigung derselben noch nicht vollständig gelungen. Immerhin haben sich aber bereits einige wichtige Anhaltspunkte für dieselbe gewinnen lassen, und zwar ebenfalls durch die oben mit Erfolg angewandte Kalischmelze. Wie bereits beschrieben wurde 1 Thl. der Base mit $2^1/_2$ Thln. Kali so lange im Silbertiegel bei einer Temperatur von 250—270° geschmolzen, bis eine Probe der Schmelze sich in Wasser klar auflöste. Die alkalische Lösung wurde dann mit Salzsäure stark angesäuert und so lange mit Nitrit versetzt, bis die Reaction auf Jodkaliumstärkepapier eintrat. Es entstand dabei ein beträchtlicher gelber, krystallinischer Niederschlag, welcher abfiltrirt wurde. Das Filtrat enthielt eine Diazoverbindung gelöst, welche mit β-Naphtol einen gelbrothen Farbstoff lieferte und demnach einer Amidosäure, höchst wahrscheinlich der *p*-Amidobenzoesäure entstammte. Wir sind damit beschäftigt, aus

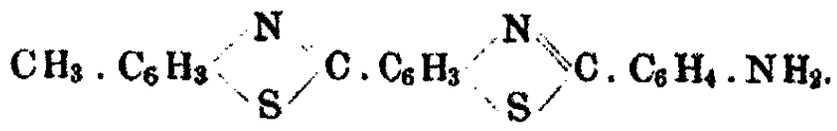
diesem durch Reduction nach der Methode von O. N. Witt die Amidosäure zurückzugewinnen. Der auf dem Filter bleibende Rückstand bestand aus einem in Soda löslichen und einem darin unlöslichen Theile. Letzterer krystallisirte aus Ligroïn in den für das bereits oben beschriebene Diazosulfid charakteristischen Tafeln vom Schmp. 42—43° und erwies sich auch in allen sonstigen Eigenschaften mit diesem identisch.

Der in Soda lösliche Theil wurde durch Säuren wieder ausgefällt, konnte jedoch noch nicht krystallisirt erhalten werden. Beim Erhitzen lieferte derselbe unter reichlicher Gasentwickelung und Verkohlung ein Destillat, welches stark nach Schwefelverbindungen roch und sich in concentrirter Schwefelsäure mit der für das Diphenylendisulfid characteristischen Farbe löste, so dass in dem alkalilöslichen Körper aller Wahrscheinlichkeit nach die Carbonsäure des Phenylendiazosulfides vorliegt.

Die Entstehung der Primulinbase kann man sich nun auf zwei verschiedene Weisen denken. Da das Dehydrothiotoluidin wie das p-Toluidin eine Methyl- und eine Amidogruppe enthält, so könnten sich zwei Moleküle desselben bei Gegenwart von Schwefel in der gleichen Weise condensiren, wie dies zwischen zwei Molekülen *p*-Toluidin zu Dehydrothiotoluidin erfolgt:



Eine zweite Möglichkeit wäre die, dass eine analoge Condensation zwischen einem Molekül Dehydrothiotoluidin und einem Molekül *p*-Toluidin eintritt:



Wir sind zur Zeit damit beschäftigt, eine Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten herbeizuführen. Es sei darauf hingewiesen, dass beide Formeln in gleich guter Weise das Auftreten der 3 erwähnten Spaltungsproducte erklären.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, dass die Moleculargrösse der Primulinbase noch höher ist, als obigen beiden Formeln entspricht. Da auch diese eine Methyl- und eine Amidogruppe enthalten, so sind wiederum die Bedingungen zu einer erneuten Condensation vorhanden.

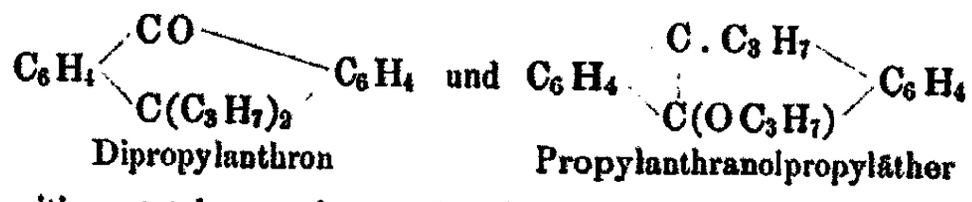
Elberfeld, 15. April 1889.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.

220. F. Hallgarten: Ueber die Propylderivate des Anthranols.

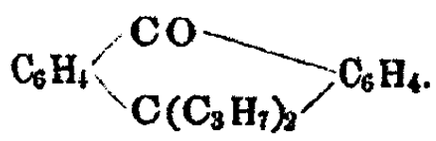
(Eingegangen am 3. Mai.)

Im Anschluss an meine frühere Mittheilung[1]) über die Alkylirung des Anthranols theile ich im Folgenden die neuerdings von mir bei der Propylirung gemachten Erfahrungen mit, die insofern von Interesse sind, als dabei die beiden tautomeren Formen des alkylirten Anthranols



Dipropylanthron Propylanthranolpropyläther

gleichzeitig entstehen und von einander getrennt werden können.

Dipropylanthron, 

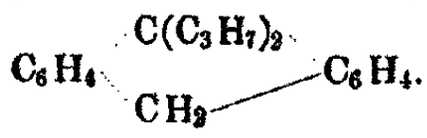
Durch vierstündiges Kochen einer Lösung von Anthranol (5 g) in Kali (5 g in 25 g Wasser) und Propyljodid (12—13 g) wird ein Syrup erhalten, welcher leicht durch Waschen und Auskochen mit Wasser von anhaftendem Alkali und Jodalkyl gereinigt werden kann. Aus der syrupösen Masse fällt Ligroïn grosse, schwach gelblich gefärbte Krystalle aus, die durch Umkrystallisiren aus Benzol und Ligroïn gereinigt werden; sie bilden dann beinahe farblose Rhomben vom Schmelzpunkte 124°, die sich in Eisessig, Aether, Benzol und heissem Alkohol lösen, in Ligroïn wenig und in Alkalien nicht löslich sind.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{14}H_8O(C_3H_7)_2$
C	86.66	86.71	86.33 pCt.
H	7.30	7.79	7.91 »

[1]) Diese Berichte XXI, 2508.

Bei der Oxydation des Dipropylanthrons mit Chromsäure in Eisessiglösung entsteht schon in der Kälte in reichlicher Menge Anthrachinon.

Dipropylanthracendihydrür,

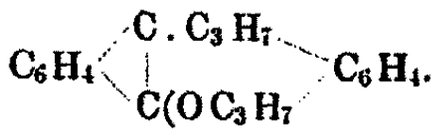


Durch vierstündiges Erhitzen mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor auf 140—170° wird Dipropylanthron in einen Kohlenwasserstoff umgewandelt, welcher in ähnlicher Weise wie das Dimethylanthracendihydrür gereinigt wird. Die Substanz krystallisirt aus Alkohol in farblosen Blättchen, die bei 46—47° weich werden. Ein scharfer Schmelzpunkt der Verbindung war bei der geringen Menge des zur Verfügung stehenden Materiales nicht zu erreichen. Die Substanz, ein asymmetrisches Dipropylanthracendihydrür, löst sich mit gelber Farbe in concentrirter Schwefelsäure, in den gewöhnlichen, nichtwässrigen Lösungsmitteln unter Fluorescenzerscheinungen.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{24}$
C	90.63	90.91 pCt.
H	8.89	9.09 »

Die Oxydation des Dipropylanthrons zu Anthrachinon zeigt, dass in ersterem beide Alkylgruppen im Mittelkern stehen. Die eben beschriebene Reduction des Dipropylanthrons, wobei ein Kohlenwasserstoff mit gleich viel Kohlenstoffatomen gebildet wird, ist ein Beweis dafür, dass im Dipropylanthron beide Propylreste an Kohlenstoff gebunden sind; hieraus ergiebt sich die oben aufgestellte Constitutionsformel.

Propylanthranolpropyläther,



Nachdem aus dem Product der Einwirkung von Propyljodid auf Anthranolkali, wie oben erwähnt, durch Ligroïn Dipropylanthron ausgefällt worden ist, lässt sich aus der Mutterlauge eine zweite Verbindung in folgender Weise isoliren. Nach dem Abfiltriren des ausgeschiedenen Dipropylanthrons wird das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird längere Zeit bei 120° getrocknet, sodann in wenig absolutem Alkohol gelöst und mit einer

heissen Lösung von Pikrinsäure in möglichst wenig absolutem Alkohol versetzt. Aus der dunkelgefärbten Flüssigkeit scheidet sich beim Abkühlen eine violettrothe Pikrinsäureverbindung aus. Um das in derselben enthaltene Anthranolderivat zu gewinnen, kocht man sie wiederholt mit wässrigem Ammoniak. Während die Pikrinsäure dabei in Lösung geht, bleibt auf dem Filter eine in farblosen Kryställchen erstarrende Masse zurück. Diese bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schwach gelbe Nädelchen vom Schmelzpunkte 72°, die sich in Ligroïn, Benzol, Aether und Alkohol lösen. Die verdünnten Lösungen fluoresciren. In Alkali ist die Verbindung unlöslich.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{22}O$
C	86.25	86.33 pCt.
H	8.08	7.91 »

Dass dieser Körper, welcher dem Dipropylanthron isomer ist, der Propylanthronolpropyläther ist, wird sogleich gezeigt werden; er bildet, wie erwähnt, mit Pikrinsäure eine Doppelverbindung, die sich aus wenig Alkohol umkrystallisiren lässt und sich zwischen 90° und 100° zersetzt.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{22}O . C_6H_2(NO_2)_3OH$
N	8.46	8.28 pCt.

Dipropylanthron giebt eine derartige Pikrinsäureverbindung nicht.

Propyloxanthranol, $C_6H_4 \begin{matrix} C.C_3H_7 \\ O \\ C(OH) \end{matrix} C_6H_4$.

Ueber die Constitution der eben beschriebenen Verbindung $C_{20}H_{22}O$ konnte man durch die Oxydation Aufschluss zu erhalten hoffen. Ein Körper von der Constitution des Propylanthranolpropyläthers sollte nämlich zwar bei kräftiger Oxydation Anthrachinon, bei gemässigter aber ein Propyloxanthranol liefern. Dies ist in der That der Fall. Bei der Oxydation mit heisser Chromsäurelösung erhält man Anthrachinon. Für die gemässigte Oxydation in der Mittelgruppe alkylirter Alkylanthranole hat Liebermann ein Verfahren angegeben, das sich auch hier vorzüglich bewährte. Diesem folgend habe ich Propylanthranolpropyläther mit verdünnter Chromsäurelösung unter Vermeidung von Erwärmung zusammengestellt. Das quantitativ entstehende Oxydationsproduct ist Propyloxanthranol, welches aus Alkohol in farblosen, bei 164°

schmelzenden Krystallen erhalten wird. Dasselbe löst sich in Eisessig und Benzol leicht, in Aether schwer, in Alkalien und Ligroïn nicht. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelbrother Farbe.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{16}O_9$
C	80.74	80.95 pCt.
H	6.48	6.35 »

Um diese Verbindung auch noch in anderer als der angeführten Weise als Propyloxanthranol zu identificiren, suchte ich dieselbe nach der von Liebermann[1]) allgemein zur Erzeugung von Alkyloxanthranolen aus Anthrachinon angegebenen Methode darzustellen.

Anthrachinon (20 g) wurde in einem geräumigen Kolben mit Zinkstaub (40 g), Kalihydrat (30 g in 1000 ccm Wasser) und 40 g Normalpropyljodid etwa $3^1/_2$ Stunden erhitzt. Die Masse färbt sich erst roth, dann gelb. Die nach der Beendigung der Reaction farblos gewordene Lösung wurde abgegossen. Der Rückstand wurde zur Reinigung mit Wasser gewaschen und ausgekocht. Aus der auf Porzellan getrockneten Masse wurde ein Körper durch 40procentigen Alkohol extrahirt, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 164° schmolz und in seinen Eigenschaften mit dem oben beschriebenen Propyloxanthranol übereinstimmte.

	Gefunden	Berechnet
C	80.60	80.95 pCt.
H	6.47	6.35 »

Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

---

221. C. A. Crampton: Borsäure als Bestandtheil der Pflanzen.

(Eingegangen am 1. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. v. Dechend.)

Im Jahre 1887 untersuchte ich 36 Weinproben, welche ich mir am hiesigen Markte verschafft hatte, auf Verfälschungen. Bei Anwendung einer Reaction auf Borsäure bei diesen Proben fand ich zu meinem Erstaunen, dass alle, bis auf zwei, eine deutliche Reaction auf Bor ergaben. Es erschien nicht möglich, dass Borsäure den Weinen zum

[1]) Ann. chem. Pharm 212, 73.

Zwecke der Conservirung zugesetzt sein konnte, denn dieselbe würde kaum eine so ausgedehnte Verwendung für diesen Zweck gefunden haben, und ausserdem habe ich in vielen Fällen die Anwesenheit anderer Conservirungsmittel, wie Salicylsäure und Schwefligesäure, festgestellt, welche zu dem genannten Zweck viel geeigneter sind als Borax. Dennoch hielt ich mich nicht für berechtigt zu dem Schlusse, dass Bor einen normalen Bestandtheil des Weines bildet, denn meine Proben waren nicht derart, dass sie als sichere Grundlage für eine solche Annahme hätten dienen können. In der That war ich um eine Erklärung dieser Thatsache verlegen und erwähnte dieselbe nur in dem Originalartikel [1]) in der Absicht, ihr bei späterer Gelegenheit weitere Aufmerksamkeit zu schenken.

Baumert [2]) hatte bereits eine Arbeit veröffentlicht, welche die Resultate einer sehr genauen Untersuchung enthielt, die vom ihm an Californischen Weinen angestellt worden war. Er machte dieselbe Erfahrung wie ich bei Anstellung von Prüfungen auf Borsäure und fand dieselbe in allen von ihm untersuchten Proben. Er zögerte anzunehmen, dass dieselbe eine so ausgedehnte Anwendung als Conservirungsmittel gefunden haben könne, und stellte die Vermuthung auf, dass sie von der Pflanze aus dem Boden resorbirt worden sei, da er wusste, dass einige Californische Bodenarten Borax enthielten. Aber seine Proben waren nur 8 an der Zahl und alle stammten aus Californien. Meine Proben kamen aus verschiedenen Theilen der Vereinigten Staaten mit Einschluss von Californien, und ich erhielt die Reaction bei Weinen aus so weit auseinander liegenden Orten wie New-York, Ohio, Nord-Carolina und Virginien. Acceptirt man daher die Annahme, dass die Borsäure aus dem Boden aufgenommen wird, so muss man nothwendiger Weise den Schluss ziehen, dass die Bodenarten aller dieser Orte Borsäure als einen ihrer Bestandtheile enthalten; ich zögerte jedoch nach dem geringen Beweismaterial, das ich in Händen hatte, mich für die Richtigkeit dieser Annahme zu entscheiden.

Mittlerweile hatte Herr Prof. Rising aus Californien, angeregt zur Vertheidigung der Reinheit der Naturweine dieses Staates durch das ungünstige Licht, in welches dieselbe durch Baumert's und meine Analysen gestellt wurde, sich der Aufgabe unterzogen, nachzuweisen, dass Borsäure ein normaler Bestandtheil des natürlichen Traubensaftes

---

[1]) Bulletin No. 13 Theil 3, U. S. Department of Agriculture, Chemical Division.

[2]) Landw. Vers.-Station 33, 39.

sei. In einem Briefe, den er mir im Juli 1888 schrieb [1]), sagte er: »Wir haben, denke ich, die Anwesenheit von Borsäure in vielen unverfälschten Californischen Weinen ausser alle Frage gestellt. Ausser der Probe mit Curcumapapier haben wir die Flammenreaction in so deutlicher Weise erhalten, dass kein Zweifel mehr herrschen kann. Ich habe eben ein neues Spektroskop erhalten und hoffe mit Hülfe desselben diesen Punkt gänzlich sicher zu stellen. Unsere Arbeitsmethode ist die folgende: 50 bis 100 ccm Wein werden in einer Platinschale verdampft, geglüht und zu Asche verbrannt. Ein Theil dieser Asche wird auf einen Platinlöffel gegeben (ein Löffel, wie man ihn beim Arbeiten mit dem Löthrohr verwendet, entspricht diesem Zweck sehr gut). Darauf werden wenige Tropfen stärkster Schwefelsäure (ich benutzte eine 96—98 procentige Säure) und dann Alkohol zugesetzt und das Ganze angezündet, dann sogleich wieder ausgelöscht, wieder angezündet und wieder ausgelöscht. Das erste Aufleuchten zeigt dann die Säure, falls sie anwesend ist, sehr deutlich an.«

Die Resultate der Arbeit von Hrn. Professor Rising überzeugten mich, dass nicht länger irgend ein Zweifel darüber herrschen könne, dass die Borsäure ein normaler Bestandtheil wenigstens der Californischen Weine sei. Die neueren Arbeiten der europäischen Chemiker, welche in der Abhandlung von Professor Baumert [2]) erwähnt sind, lassen jeden Zweifel daran verstummen, dass dieselbe Erklärung auch auf meine eigenen Resultate anwendbar sei. Nach diesen Ergebnissen ist nur das eine an meiner Arbeit merkwürdig, dass ich überhaupt in irgend einer der von mir untersuchten Proben das Bor nicht aufgefunden habe. (Es befanden sich unter den von mir geprüften Weinen zwei, bei denen ich keine Borsäurereaction erhalten konnte; beide waren Catawbaweine, einer war in Pleasant Valley N. Y., der andere in Bass Island, einer kleinen Insel im Eriesee, nordöstlich von Toledo, gewonnen worden.)

Wenn Borsäure ein so allgemeiner Bestandtheil der Weinpflanze ist, warum sollte sie sich dann nicht eben so gut auch in anderen Pflanzen vorfinden? Diese Frage drängte sich mir auf, sobald ich die Abhandlungen sah, welche die Ergebnisse der Arbeiten der europäischen Chemiker über die Weinrebe enthielten, und ich ging sogleich daran, die Borsäurereaction bei allen Proben von Pflanzenaschen, welche wir im Laboratorium besassen, zu versuchen. Herr A. E. Knorr vom hiesigen Laboratorium ist vor Kurzem mit der Ausarbeitung des

[1]) In extenso veröffentlicht im Bulletin No. 19, U. S. Department of Agriculture, S. 38.

[2]) Diese Berichte XXI, 3290.

chemischen Theils einer Untersuchung beschäftigt gewesen, welche die als »Gelbsucht« bekannte Krankheit von Pfirsichbäumen zum Gegenstand hatte. Im Verlauf seiner Arbeit hatte er Gelegenheit Analysen von Aschen aus verschiedenen Theilen der Pfirsichbäume, von denen er noch einige Specimina besass, auszuführen. Auf meine Veranlassung wendete er die Curcumapapierreaction auf alle diese Proben an, und das Resultat war, dass sich in jedem einzigen Falle die Anwesenheit von Borsäure ergab. Die Asche, aus welcher die Proben bestanden, rührte von folgenden Pflanzentheilen her: Blätter, Stiele, Holz und Früchte einschliesslich der Steine. Ich führte darauf dieselbe Prüfung bei allen Pflanzenaschen aus, die ich im Laboratorium finden konnte, und erhielt dabei folgende Resultate:

13 verschiedene Proben von Asche aus verschiedenen Theilen der Frucht der Wassermelonenrebe gaben in jedem Falle deutliche Reactionen. Sie stammten aus sämmtlichen Theilen der Frucht, nämlich aus der Rinde, dem Fleische, dem Safte und den Samen, und wurden aus Wassermelonen, die in Washington D. C. gekauft waren, hergestellt.

Eine Aschenprobe aus Aepfeln gab keine Reaction.

Eine Aschenprobe von Zuckerrüben, die in Oregon gewachsen waren, gab keine Reaction.

Eine Aschenprobe aus südlichem Zuckerrohr, das in Louisiana gewachsen war, gab keine Reaction.

In Beziehung auf die Ergebnisse der Prüfung von Asche aus Aepfeln möchte ich bemerken, dass alle Proben von Apfelwein (12), die ich in meine Untersuchung[1]) hineinzog, der Prüfung auf Borax in jedem Falle mit negativem Erfolge unterzogen wurden.

Aus den Ergebnissen dieser wenigen Proben geht mit Sicherheit hervor, dass das Auftreten von Borsäure als eines Bestandtheils der Pflanzen viel allgemeiner ist, als bisher angenommen wurde. Wenn diese so beständig im Traubensafte in verschiedenen Theilen der Erde gefunden wird und ausserdem in so verschiedenen Pflanzen wie der Wassermelonenrebe und dem Pfirsichbaume, so zweifle ich nicht daran, dass sie auch in vielen andern Pflanzen aufgefunden werden wird, nachdem einmal die Aufmerksamkeit der Chemiker auf diesen Punkt gelenkt worden ist. Keine Analyse von Pflanzenaschen wird in Zukunft vollständig sein ohne eine Prüfung auf diesen Bestandtheil. Ich hoffe bald im Stande zu sein, eine quantitative Schätzung der Borsäure in einigen der Proben, die ich in Händen habe, ausführen zu können.

---

[1]) Bulletin No. 13, Theil 3, Chem. Div. U. S. Depart. Agricult.

Wenn man erwägt, dass die Zahl der mineralischen Substanzen, welche sich in den Pflanzen finden, eine relativ sehr geringe ist, und die Wichtigkeit, welche denselben in der chemischen Wissenschaft beigelegt wird, so erscheint es seltsam, dass das Vorkommen dieses Elementes so lange unbekannt geblieben ist. In der kurzen Nachforschung, welche ich in der chemischen Literatur habe anstellen können, finde ich nie erwähnt, dass dasselbe als Bestandtheil der Pflanzen aufgefunden worden ist. Es muss selbstverständlich aus dem Boden aufgenommen werden, aber keine der Autoritäten, welche mir zugänglich waren, spricht von seinem Vorkommen ausserhalb derjenigen Orte, wo es sich in genügend grossen Quantitäten vorfindet, um mineralische Ablagerungen zu bilden und eine Quelle industrieller Gewinnung zu liefern. Hilgard[1]) spricht von seinem Vorkommen in den sogenannten Alkaliböden von Californien, aber diese kann man unter die erwähnte Categorie rechnen, da unser ganzer Vorrath an Borax in diesem Lande aus ähnlichen Quellen gewonnen wird. Baumert[2]) konnte in einer Bodenprobe, die von einem Weindistrict Californiens gewonnen war, keine Borsäurereaction erhalten. Ohne Zweifel ist die Reaction schwerer zu erhalten aus einem Boden als aus der Asche der Pflanzen, welche auf demselben gewachsen sind, da das Salz sich in den letzteren anhäuft.

222. Clemens Winkler: Zur Entwickelung von Chlorgas aus geformtem Chlorkalk.

(Eingegangen am 29. April.)

Nachdem die Methode der Chlorgas-Entwickelung aus zu Würfeln geformtem Chlorkalk und Salzsäure[3]) zu allgemeiner Einbürgerung gelangt ist, sei es gestattet, auf ein einfaches Mittel aufmerksam zu machen, mit dessen Hülfe sich der bei längerer Nichtbenutzung des Apparates eintretenden Selbsterschöpfung seiner Füllung vorbeugen lässt.

Wenn man einen zur Chlorentwickelung dienenden Kipp'schen Apparat durch Schliessen des Hahnes ausser Gang setzt, so wird

[1]) Zehnter U. S. Census Report.
[2]) Landw. Vers.-Station 33, 87.
[3]) Diese Berichte XX, 184.

zwar die Säure anfänglich durch das Gas zurückgedrängt, aber nach kurzem Stehen verschwindet in Folge eintretender Absorption die trennende Gasschicht wieder und die Flüssigkeit kommt nach wie vor mit dem Chlorkalk in Berührung, diesen allmählich aufzehrend, wobei das Chlorgas in dem Maasse, in welchem es sich entwickelt, von der Säure verschluckt wird. Man erleidet in Folge dessen eine bedeutende Einbusse an Chlor und findet die Füllung des Apparates, wenn man diesen nach einiger Zeit wieder benutzen will, nicht selten gänzlich erschöpft.

Um diesem Uebelstande zu begegnen, mache man es sich zur Regel, in den zur Chlorentwickelung dienenden Kipp'schen Apparat nach jeder Benutzung desselben etwas Luft einzublasen. Diese drängt dann die Säure zurück und bleibt als nichtabsorbirbare Gasschicht zwischen derselben und der Chlorkalkfüllung stehen, die Berührung Beider auch bei wochenlangem Nichtgebrauch des Apparates auf das Vollkommenste verhindernd.

Freiberg (Sachsen), den 27. April 1889.

Laboratorium der Königl. Bergakademie.

---

223. Eduard Hotter: Ueber das Aconitsäuretriamid.

[Mittheilung aus der pflanzenphysiologischen Versuchsstation Tharand.]

(Eingegangen am 27. April.)

Die Amide der Aconitsäure sind bis jetzt unbekannt geblieben, denn auch die verschiedenen Versuche, welche A. Schneider[1]) zur Gewinnung derselben angestellt hatte, waren nicht von dem gewünschten Erfolge begleitet.

Einige Zeit später, als W. Hentschel[2]) seine vortreffliche Darstellungsweise der Aconitsäure bekannt gegeben hatte, begann ich das Studium der Amide der Aconitsäure. Mittlerweile veröffentlichte Hr. Schneider das Ergebniss seiner Untersuchungen über die Aconitsäureamide, welches aber von dem meinigen so sehr abwich, dass ich genöthigt bin über diesen Gegenstand folgende Mittheilung zu bringen, da ich von einer eingehenderen Untersuchung nach dieser Richtung hin absehen muss.

Hr. Schneider schreibt: »Uebergiesst man 1 Gew.-Theil Aconitsäuremethyläther mit sehr starkem, wässerigem Ammoniak

[1]) Diese Berichte XXI, 660.

[2]) Journ. für prakt. Chem. [2] 35, 205.

(4—5 Gew.-Thln.), so geht der Aether nach etwa 24 Stunden mit braunrother Farbe in Lösung. Auf Zusatz verdünnter Säuren scheidet sich ein gelbliches, schwach krystallinisches Pulver aus, welches selbst in siedendem Wasser wenig löslich ist, aber doch noch eben hinreichend, um seine saure Reaction erkennen zu lassen.« Die erhaltene Verbindung erwies sich als Citrazinsäure, eine Säure, welche A. Behrmann und A. W. Hofmann[1]) aus den Amiden der Citronensäure dargestellt hatten.

Ich benutzte zur Darstellung des Amides den Aconitsäureäthyläther (Sdp. 275°), welchen ich durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Aconitsäure (aus Citronensäure dargestellt nach dem Hentschel'schen Verfahren) erhielt.

1 Gew.-Theil des Aconitsäureäthers wurde sodann mit 5 Gew.-Thln. starker Ammoniakflüssigkeit[2]) (spec. Gew. 0.834 bei 0°) übergossen und in fest verkorkten Flaschen oder Druckkölbchen bei gewöhnlicher Zimmertemperatur eine Woche lang stehen gelassen. Während dieser Zeit nimmt die über dem Aether stehende Flüssigkeit eine tief dunkelrothe Farbe an und der ölig flüssige Aether verwandelt sich nach und nach in ein gelbes, krystallinisches, aus sehr feinen Nadeln bestehendes Pulver. Nachdem sich das Krystallpulver vollständig abgesetzt hatte, wurde die überstehende Flüssigkeit abgegossen, der Krystallbrei auf ein Saugfilter gebracht und mit Wasser ausgewaschen. Hierbei zeigte sich schon die Löslichkeit der Verbindung in kaltem Wasser, so dass es sich empfehlen würde, zum Auswaschen starke Ammoniakflüssigkeit zu verwenden. Heisses Wasser löst das Amid sehr leicht auf und beim Erkalten der wässerigen Lösung scheidet sich dasselbe in feinen Nadeln aus. Die hellgelbe, wässerige Lösung färbt sich beim Stehen an der Luft schnell grün und giebt beim Eindampfen eine amorphe, grüne, schmierige Masse. Das Trocknen des feuchten Krystallkuchens geschah über gebranntem Kalk in einem mit Ammoniakgas erfüllten Raume, worin die Verbindung sich unverändert hält, während beim Stehen über Schwefelsäure der noch feuchte Krystallbrei eine grüne Färbung annimmt. Die tiefdunkelrothe, ammoniakalische, vom Amid abgesaugte Flüssigkeit färbte sich an der Luft schmutzig grün; auf Zusatz von Säuren schied sich eine geringe Menge eines auch in heissem Wasser unlöslichen Körpers (? Citrazinsäure) aus. Das Aconitsäuretriamid ist unlöslich in absolutem Alkohol, Aether, Chloroform. Wird es auf 250° erhitzt, so tritt Braunfärbung

[1]) Diese Berichte XVII, 2681.

[2]) Diese starke Ammoniakflüssigkeit war im Winter durch Einleiten von Ammoniakgas in mittelst Schnee oder Eis gut gekühlte conc. 25procentige Ammoniaklösung hergestellt und bis zu ihrem Gebrauch im Freien bei strenger Kälte aufbewahrt worden.

des gelben Amids ein; bei Temperaturen über 260° verkohlt es ohne zu schmelzen.

Die Analyse des bei 103° getrockneten Amids ergab:

I. 0.1885 g Substanz lieferten 0.294 g Kohlensäure und 0.0985 g Wasser.
II. 0.4135 g Substanz gaben nach Kjeldahl 0.10358 g Stickstoff.
III. 0.24025 g Substanz gaben nach Kjeldahl 0.05992 g Stickstoff.
IV. 0.224 g Substanz ergaben nach Kjeldahl 0.0560 g Stickstoff.

	Berechnet für $C_6H_9N_3O_3$		Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C_6	72	42.11	42.52	—	—	—	pCt.
H_9	9	5.26	5.80	—	—	—	»
N_3	42	24.56	—	24.94	25.00	25.05	»
O_3	48	28.07	—	—	—	—	»
	171	100.00					

Für das Monamin der Aconitsäure berechnen sich 41.62 pCt. Kohlenstoff, 4.05 pCt. Wasserstoff, 8.09 pCt. Stickstoff; für das Diamin 41.86 pCt. Kohlenstoff, 4.65 pCt. Wasserstoff und 16.28 pCt. Stickstoff. Die Citrazinsäure hat die procentische Zusammensetzung:

C = 46.45 pCt., H = 3.23 pCt., N = 9.03 pCt.

Die Entstehung der Citrazinsäure aus Aconitsäuretriamid könnte durch die Gleichung: $C_6H_9N_3O_3 + H_2O = C_6H_5NO_4 + 2NH_3$ ausgedrückt werden; es müsste sonach bei dem Aconitsäuretriamid neben der Ammoniakabspaltung zugleich eine Wasseraufnahme eintreten, während beim Diamin bezw. Monamin der 1 Mol. Wasser weniger enthaltenden Aconitsäure nur 1 Mol. Ammoniak resp. Wasser abgespalten werden, was auch mit der Thatsache im Einklang stände, dass bei Anwendung von nicht hinreichend starkem Ammoniak oder bei Ausserachtlassung der Vorsicht — die Ammoniakflüssigkeit während der Dauer ihrer Einwirkung auf den Aether in unverminderter Stärke zu erhalten — nur Citrazinsäure resultirt.

Die Bildung der Citrazinsäure aus den Amiden der Citronen- und Aconitsäure lässt sich durch folgende parallel laufende Gleichungen veranschaulichen:

Citronensäure.

Monamin: $C_6H_9NO_6 = C_6H_5NO_4 + 2H_2O$
Diamin: $C_6H_{10}N_2O_5 = C_6H_5NO_4 + H_2O + NH_3$
Triamin: $C_6H_{11}N_3O_4 = C_6H_5NO_4 + 2NH_3$.

Aconitsäure.

Monamin: $C_6H_7NO_5 + H_2O = C_6H_5NO_4 + 2H_2O$
Diamin: $C_6H_8N_2O_4 + H_2O = C_6H_5NO_4 + H_2O + NH_3$
Triamin: $C_6H_9N_3O_3 + H_2O = C_6H_5NO_4 + 2NH_3$.

224. L. Rueff: Ueber das β-Dinaphtyl-p-phenylendiamin und Derivate.

(Eingegangen am 1. Mai.)

S. Ruhemann[1]) hat schon vor mehreren Jahren durch Erhitzen des *m*-Phenylendiamins mit β-Naphtol auf 200° das Di-β-naphtyl-*m*-phenylendiamin dargestellt.

Da das nadelig krystallinische Präparat von Farbe violett war, so scheint die Bereitung von ganz reiner, doch sehr wahrscheinlich (gleich dem schon bekannten Diphenyl- und Di-*p*-tolyl-*m*-phenylendiamin) farbloser Verbindung Schwierigkeiten zu machen.

Bessere Eigenschaften waren, nach Analogieverhältnissen zu schliessen, für das entsprechende, bis jetzt noch nicht bekannte Derivat des Paraphenylendiamins anzunehmen.

Ich habe auf Wunsch des Hrn. Prof. V. Merz die Darstellung und einlässlichere Untersuchung dieses Körpers vorgenommen[2]).

β-Dinaphtyl-*p*-phenylendiamin, $C_6H_4(NH.C_{10}H_7)_2$.

p-Phenylendiamin wurde mit überschüssigem β-Naphtol im Glaskolben und im Oelbad mehrere Stunden auf 200° erhitzt, bis keine Wasserbildung mehr zu erkennen war. Das ölige, dunkle Reactionsproduct gestand beim Erkalten zu einer rothbraunen, blättrig krystallinischen Masse, welche von noch unverändertem Naphtol durch Auskochen mit verdünnter Natronlauge befreit wurde. Die in der Hitze geschmolzene und beim Sinken der Temperatur wieder fest und krystallinisch gewordene Substanz habe ich fein zerrieben, dann nach einander mit verdünnter Salzsäure, mit Weingeist und Aether unter Erwärmen extrahirt. Letztere zwei Liquida entfernen ziemlich reichlich dunkle, schmierige Substanz.

Die rückständige, immer noch grünlichgrau gefärbte Masse kann durch wiederholte Krystallisation aus kochendem Eisessig, Cumol oder Nitrobenzol, jedoch zweifelsohne am besten aus kochendem Anilin gereinigt werden. Ich erhielt zuerst graue und schliesslich nach 2 bis 3 mal wiederholtem Umlösen rein weisse Krystallblättchen, welche vom anhängenden Anilin durch Auskochen mit Alkohol und mit Aether befreit wurden. Schmelzpunkt des Präparats constant 235°.

Seine Analyse stimmte auf die erwartete Formel $C_{26}H_{20}N_2$.

---

[1]) Diese Berichte XIV, 2654.

[2]) Bezüglich Versuchen aus hiesigem Universitätslaboratorium über die Einwirkung von Aminen auf Dioxybenzole siehe namentlich diese Berichte XVI, 2786; XIX, 725 und 2206; XX, 1190; XXI, 378; ferner Journ. für prakt. Chem. 33, 209 und 538; 34, 570.

	Berechnet	Gefunden
C	86.67	86.83 pCt.
H	5.55	5.63 »

Das Di-β-naphtyl-*p*-phenylendiamin ist auch in kochendem Weingeist, Aether oder Benzol beinahe unlöslich, in Eisessig und Cumol löst es sich bei Siedhitze ziemlich reichlich, in Nitrobenzol und Anilin leicht. Schmelztemperatur s. o.

Im Vacuum destillirt das Diamin etwas oberhalb 400°, doch nicht ohne dass es sich dunkler färbt, offenbar als Folge einer geringen Zersetzung.

Verdünnte Säuren wirken auf das Di-β-naphtyl-*p*-phenylendiamin kaum ein. Durch concentrirte Schwefelsäure geht es in Lösung Diese färbt sich auf Zusatz von etwas Kaliumnitrat oder besser Kaliumnitrit zuerst grünviolett, dann schön und intensiv blau.

Ganz ähnliche Blaufärbung zeigt unter gleichen Umständen bekanntlich auch das Di-*p*-tolyl-*p*-phenylendiamin.

Die Ausbeute an reiner dinaphtylirter Verbindung betrug ca. 40 pCt. der theoretischen Menge.

Pikrat des Di-β-naphtyl-*p*-phenylendiamins, $C_6H_4(NH . C_{10}H_7)_2 . 2C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Das Diamin wurde mit in Alkohol gelöster überschüssiger Pikrinsäure erhitzt. Es bildete sich eine schwarze, krystallinische Substanz. Sie ist mit Alkohol, dann mit Aether gewaschen, schliesslich aus kochendem Benzol unter Petrolätherzusatz krystallisirt und umkrystallisirt worden. Ich erhielt so glänzende, schwarze Nädelchen, welche auch in kochendem Weingeist und Aether nur wenig, in warmem Benzol reichlich löslich waren. Sie schmolzen unter Gasentwicklung bei ca. 217°.

Nach dem Analysenergebniss war eine Verbindung von 1 Molekül Diamin auf 2 Moleküle Pikrinsäure entstanden.

	Berechnet	Gefunden
Pikrinsäure	55.99	55.83 pCt.
Diamin	44.01	44.13 »

Dimethylirtes Di-β-naphtyl-*p*-phenylendiamin, $C_6H_4(NCH_3 . C_{10}H_7)_2$.

Dinaphtylphenylendiamin, überschüssiges Jodmethyl und Holzgeist wurden ein paar Stunden unter Verschluss auf ca. 140° erhitzt.

Rohrinhalt eine hellröthliche bis röthlichbraune krystallinische Masse, unter wenig gefärbter Flüssigkeit. Holzgeist und Jodmethyl wurden verjagt. Ich habe den Rückstand in kochendem Benzol aufgenommen und daraus als eine körnig-krystallinische, röthlichweisse,

nach erneutem Umlösen grünlichweisse Substanz erhalten. Sie ist mit Alkohol, dann mit Aether ausgekocht und schliesslich durch neue Krystallisation rein in weissen Blättchen erhalten worden.

Das Analysenergebniss bestätigte die oben angeführte Formel.

	Berechnet	Gefunden
C	86.59	86.87 pCt.
H	6.19	6.18 »

Das dimethylirte Di-β-naphtyl-p-phenylendiamin schmilzt constant bei 180°. Es löst sich in Alkohol und Aether kaum, auch in kaltem Benzol sehr wenig, in heissem aber leicht.

Verdünnte Mineralsäuren erwiesen sich inactiv.

Concentrirte, besonders warme Schwefelsäure bringt rasche Lösung. Sie ist zuerst grün, wird alsbald blau. Durch etwas hinzugefügtes Kaliumnitrat tritt eine rothbraune, durch Kaliumnitrit blauviolette Färbung ein.

Diacetylirtes Di-β-naphtyl-p-phenylendiamin, $C_6H_4(NC_2H_3O.C_{10}H_7)_2$.

Chloracetyl und Dinaphtylphenylendiamin reagiren schon in der Kälte unter lebhafter Entwicklung von Chlorwasserstoff. Die Reaction ist später durch anhaltendes Erwärmen vollständig gemacht worden. Deren Product, eine grauweisse krystallinische Masse. Ich habe diese mit Sodalösung und mit Wasser extrahirt, mit Alkohol, dann mit Aether gewaschen und schliesslich in kochendem Benzol aufgenommen. Beim Erkalten krystallisirten reichlich kleine weisse Blättchen.

Analysenergebniss:

	Berechnet	Gefunden
C	81.08	80.66 pCt.
H	5.41	5.18 »

Die Diacetylverbindung hat den constanten Schmelzpunkt 210°. Sie ist nicht flüchtig und verkohlt bei starkem Erhitzen. In den Löslichkeitsverhältnissen gleicht sie dem Di-β-naphtyl-p-phenylendiamin. Löslichkeit in kaltem Benzol sehr gering, in kochendem gross und beim Erkalten tritt sofort ausgiebige Krystallisation ein.

Dibenzoylirtes Di-β-naphtyl-p-phenylendiamin, $C_6H_4(NC_7H_5O.C_{10}H_7)_2$.

Chlorbenzoyl wirkt auf das Di-β-naphtyl-p-phenylendiamin in der Kälte nicht ein, auch kaum bei Wasserbadtemperatur, wohl aber bei 140° unter stromweiser Chlorwasserstoffentwicklung. Die erkaltete, gelbliche, krystallinische Reactionsmasse ist nach einander mit Soda-

lösung, Wasser, Alkohol und Aether extrahirt, dann aus kochendem Benzol krystallisirt worden.

Ich erhielt zuerst gelbliche, bei der zweiten Krystallisation weisse Blättchen. Schmelzpunkt constant 220°. Die neue Verbindung erwies sich als nahezu unlöslich in Weingeist, Aether, wenig löslich in kaltem, aber leicht löslich in kochendem Benzol.

Analysenergebniss:

	Ber. für $C_{40}H_{28}N_2O_2$	Gefunden
C	84.51	84.68 pCt.
H	4.93	5.23 »

Nach eben besprochenen Versuchen entsteht beim Erhitzen des *p*-Phenylendiamins mit β-Naphtol leicht das in farblosen Blättchen krystallisirende Di-β-naphtyl-*p*-phenylendiamin, $C_6H_4(NH.C_{10}H_7)_2$. Schmilzt bei 235°. Destillirt im Vacuum mit nur geringer Zersetzung.

Erwähnenswerth ist die schöne Blaufärbung des Diamins in concentrirter Schwefelsäure durch etwas Salpetersäure oder salpetrige Säure.

Basische Eigenschaften gering. Pikrat, $C_6H_4(NH.C_{10}H_7)_2.2C_6H_2(NO_2)_3OH$, bildet schwarze glänzende Nädelchen.

Dargestellt wurden, unter Benutzung von Methyljodür beziehungsweise Acetyl- und Benzoylchlorür, das dimethylirte, diacetylirte und dibenzoylirte Di-β-naphtyl-*p*-phenylendiamin, $C_6H_4(NCH_3.C_{10}H_7)_2$, $C_6H_4(NC_2H_3O.C_{10}H_7)_2$ und $C_6H_4(NC_7H_5O.C_{10}H_7)_2$. Insgesammt ungefärbte, krystallisirende und, wie das Diamin selbst, im Ganzen spärlich lösliche Substanzen.

Ich bin mit dem weiteren Studium des Di-β-naphtyl-*p*-phenylendiamins beschäftigt und hoffe auch über das Mono-β-naphtyl-*p*-phenylendiamin und die correspondirenden Derivate des Orthophenylendiamins in nicht zu langer Zeit berichten zu können.

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

225. W. Will und G. Bredig: Einfache Moleculargewichtsbestimmung gelöster Substanzen.

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laborat. No. DCCXXXI.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 25. März von Hrn. W. Will.)

Zu der für die Chemiker wichtigen Bestimmung der Moleculargrösse dient die Kenntniss solcher Eigenschaften der Verbindungen, welche unabhängig sind von der Zahl und Natur der sie zusammensetzenden Elemente und nur in Abhängigkeit stehen von gewissen Multiplen ihrer stöchiometrischen Mengen nämlich von der Grösse der kleinsten, selbständig denkbaren Theilchen, Eigenschaften, welche Ostwald [1]) als cumulative bezeichnet, weil der gleiche Werth derselben bestehen bleibt, wenn auch beliebige Anhäufung von Atomen zu bestimmten grösseren Complexen stattgefunden hat.

Als solche Eigenschaft hat sich zuerst das Gasvolum der Körper erwiesen, insofern dasselbe im Allgemeinen nur von Druck und Temperatur abhängig ist, gleichgiltig, ob im übrigen die kleinsten Theilchen desselben aus einem Atome oder beliebig vielen bestehen. Analoges gilt ferner nach neueren Forschungen auch von der Gefrierpunktserniedrigung, Dampfdruckverminderung und dem osmotischen Drucke der Lösungen, insofern der Gefrierpunkt eines Lösungsmittels, ebenso wie der Dampfdruck für je 1 Molekül eines darin gelösten Körpers um eine Constante resp. einen constanten Bruchtheil erniedrigt wird. Auch der osmotische Druck der Lösungen ist für gleiche Zahl gelöster Moleküle derselbe, gleichgültig, aus welchen Elementen resp. welcher Zahl von Atomen die Moleküle zusammengesetzt sind. Eine zusammenfassende Darlegung dieser Analogie des gasförmigen und gelösten Zustandes findet sich in der Arbeit von van't Hoff [2]): »Die Rolle des osmotischen Druckes in der Analogie zwischen Lösungen und Gasen«. Die experimentellen Nachweise sind, abgesehen von älteren Beobachtungen [3]), geliefert worden bezüglich der Gefrierpunktserniedrigung und des Dampfdruckes besonders durch die zahlreichen Arbeiten von Raoult [4]) [veröffentlicht im Journal de Phys., Annales de Phys. et

---

[1]) Lehrbuch der allgem. Chemie I, 812 u. f.

[2]) Zeitschr. für physik. Chem. I, 481; vergl. auch van't Hoff u. Reicher, Zeitschr. für physik. Chem. III, 198; sowie Arrhenius, ebendaselbst III, 115; Plank, ebendas. I, 577; II, 405 u. 343.

[3]) Blagden, Dufour, Coppet, Faraday, Gay-Lussac, Babo, Wüllner, Rüdorff u. A. Vergl. Ostwald, Lehrb. der allgem. Chem. I, 403—421.

[4]) Vergl. besonders Raoult, Journ. de Phys., 2. Sér., VIII, 1889, p. 1.

Chim., Compt. rend., Zeitschr. für physik. Chem. u. s. w.], für die Osmose durch die Forschungen von de Vries [1]).

Zur Bestimmung von Moleculargewichten sind von diesen Thatsachen bis vor kurzer Zeit nur die gesetzmässigen Beziehungen der Gasvolume zur stöchiometrischen Quantität verwerthet worden. Die Anwendung der Dampfdichtemessung findet jedoch Einschränkung durch die begrenzte Möglichkeit, die Verbindungen ohne Zersetzung und vollständig in Gasform überzuführen, wenn man auch Mittel gefunden hat, diese Grenzen zu erweitern.

Diese Lücke wird in neuerer Zeit auch für nicht flüchtige Körper ausgefüllt durch Messung der Gefrierpunktserniedrigung in Lösungen, die sich in den schönen Arbeiten von Raoult [2]), V. Meyer und K. Auwers [3]), Hentschel [4]), Paterno und Nasini [5]), Ostwald [6]), Beckmann [7]), Hollemann [8]), Arrhenius [9]), Eykmann [10]), Tollens [11]), Fabinyi [12]), Magnanini [13]), v. Klobukow [14]), Luïse und Roux [15]) u. A. zur Moleculargewichtsbestimmung bewährte.

Auch der osmotische Druck ist in vereinzelten Fällen zu diesem Zwecke benützt worden, so von de Vries [16]) zur Ermittelung des Moleculargewichtes der Raffinose, die hierzu benützte physiologisch-mikroskopische Methode dürfte jedoch kaum allgemeinere Anwendung finden.

[1]) de Vries, Zeitschr. für physik. Chem. II, 415; III, 103.

[2]) Citate vergl.: K. Auwers, diese Berichte XXI, 701, Anm. 5. — Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chem. I, 415 u. f. Zeitschr. für physik. Chem. I, 186; II, 488.

[3]) V. Meyer, diese Berichte XXI, 536; K. Auwers, diese Berichte XXI, 701; K. Auwers und V. Meyer, diese Berichte XXI, 1068.

[4]) Hentschel, Zeitschr. für physik. Chem. II, 306.

[5]) Paternò und Nasini, diese Berichte XIX, 2527; XXI, 3178, 2153 u. 2156; XXI, Ref. 563; XXII, 465.

[6]) Ostwald, Zeitschr. für physik. Chem. II, 78.

[7]) Beckmann, diese Berichte XXI, 766, 1163; Zeitschr. für physik. Chem. II, 638, 715.

[8]) Hollemann, diese Berichte XXI, 860.

[9]) Arrhenius, Zeitschr. für physik. Chem. I, 631; II, 491.

[10]) Eykmann, Zeitschr. für physik. Chem. II, 964, III, 113, 203.

[11]) Tollens und seine Schüler, diese Berichte XXI, 1566, 2026, 3503, 3508.

[12]) Fabinyi, Zeitschr. für physik. Chem. III, 38.

[13]) Magnanini, Zeitschr. für physik. Chem. III, 347.

[14]) v. Klobukow, Zeitschr. für physik. Chem. III, 351.

[15]) Louïse und Roux, Compt. rend. 107, 600.

[16]) de Vries, Zeitschr. für physik. Chem. II, 415; III, 103.

Die Messung der Gefrierpunktserniedrigung hat den Vortheil vor der Gasvolummessung, dass sie auch auf nicht flüchtige Verbindungen anwendbar ist. Sie erfordert feine thermometrische Messungen [1]) und leidet an analogen principiellen Schwierigkeiten, wie die Bestimmung des Moleculargewichtes aus der Dampfdichte, die einerseits auf der von Arrhenius und Ostwald nachgewiesenen electrolytischen Dissociation (in Wasser), sowie andererseits auf der Bildung von Molekülgruppen (in Benzol) beruhen.

Als brauchbarstes Lösungsmittel hat sich bis jetzt Eisessig erwiesen, da eine Reihe anderer wichtiger Flüssigkeiten, wie Alkohol und Aether, für diesen Zweck ausgeschlossen sind; bei Benzol und Wasser aber die genannten Störungen für viele Substanzen in zu hohem Grade eintreten.

Genügend frei von letzteren Uebelständen wird eine Methode sein, bei welchen alkoholische und ätherische Lösungen in Anwendung kommen, da hier, wie Raoult's Arbeiten zeigen, keine erhebliche Dissociation stattfindet und auch die Molekülgruppen fast völlig zerlegt sind. Für diese Lösungen aber ist von den genannten cumulativen Eigenschaften vorläufig nur die Dampfspannung zu verwerthen.

Die Messung des Dampfdruckes verdünnter Lösungen nach den Methoden von Faraday [2]), Griffiths, Legrand, Wüllner, Babo, Raoult [3]), Tammann [4]), Emden [5]) u. a. ist zu subtil, um sich zur Bestimmung des Moleculargewichtes gelöster Substanzen in der Laboratoriumspraxis allgemeiner verwerthen zu lassen. Um abzusehen von den übrigen eben aufgeführten Untersuchungen, wollen wir nur erwähnen, dass Raoult nach der schon früher angewandten barometrischen Methode genaue Zahlen erhielt, aber selbst [6]) mittheilt, dass sein Messungsverfahren zur Moleculargewichtsbestimmung der experimentellen Schwierigkeiten wegen im Laboratorium kaum allgemeinere Anwendung finden dürfte. Die gleichzeitig von ihm benutzte dynamische Methode mittelst Beobachtung des Siedepunktes erfordert auch feine thermometrische Messung und ist weniger genau.

---

[1]) Vergl. V. Meyer, diese Berichte XXI, 538 oben. Dagegen Beckmann, diese Berichte XXI, 768 und Tollens XXI, 1572 u. 3510.

[2]) Vergl. Ostwald, Lehrb. der allgem. Chem. I, 403—406, 418—421.

[3]) Raoult, Journ. de phys., Sér. 2, Tome VIII, 1 (1889), daselbst auch Angabe der übrigen Arbeiten Raoult's über Dampfdruck. Vergl. auch Zeitschr. für physik. Chem. I, 92, 519; II, 245, 853, 353.

[4]) Tammann, Wiedemann's Annalen 33, 322; 36, 692. Vergl. auch Zeitschr. für physik. Chem. II, 42, 47.

[5]) Emden, Wiedemann's Ann. 31, 145.

[6]) Zeitschr. für physik. Chem. II, 373.

Schon Tammann [1]) hat nach Regnault's Vorgange eine leichter ausführbare Messungsmethode des Dampfdruckes durch einfache Wägung der verdunsteten Menge benutzt. Er leitete Luft über die zu messende Flüssigkeit und suchte aus der verdunsteten Menge derselben und dem Luftvolumen bei bekannter Temperatur und bekanntem Barometerdruck den Dampfdruck zu berechnen. Für reines Wasser erhielt Tammann gute Zahlen, für Lösungen dagegen stets zu niedrige Werthe des Dampfdruckes, weil in letzteren beim Verdunsten Concentrationsänderungen an der Oberfläche eintraten.

Der Fehler der Oberflächenconcentration kann, wie J. Walker [2]) unter Ostwald's Leitung gezeigt hat, dadurch vermieden werden, dass man die Luft durch die Lösungen leitet, was Tammann, Fehler durch die Druckschwankungen fürchtend, nicht versucht hatte. Ein Fehler, der sich herleiten würde aus der Concentrationszunahme innerhalb der Lösung durch Verdunsten des Lösungsmittels, wurde von Walker dadurch vermieden, dass man die Luft durch mehrere mit der Lösung gefüllte Kugeln perlen liess, so dass in der letzten Kugel nichts mehr verdunstete, also hier (und darauf kam es nur an) die Concentration sich nicht mehr änderte. Schaltet man hinter die Lösung einen gleichen Apparat (Walker benutzte Liebig'sche Kugelapparate), der mit dem reinen Lösungsmittel gefüllt ist, so wird, wenn derselbe Luftstrom, also dasselbe Luftvolumen, bei gleicher Temperatur durch beide geleitet wird, die durch Verdunstung erzeugte Gewichtsabnahme des ersten Apparates proportional dem Dampfdruck der Lösung, die des zweiten proportional der Differenz aus dem Dampfdrucke des reinen Lösungsmittels und dem der Lösung sein.

Aus diesen Wägungen also lässt sich die relative Dampfdruckverminderung berechnen. Die Versuche Walker's wurden nur mit wässerigen Lösungen ausgeführt, in welchen zumeist starke elektrolytische Dissociation herrscht, d. h. die Moleküle mehr oder minder in ihre Ionen zerfallen sind. Deshalb konnte bei diesen Versuchen keine Constante für die moleculare Dampfdruckverminderung des Wassers durch gelöste Körper erhalten werden, aber es war, wie Walker schreibt, »hier eine Methode gegeben, um die theoretisch so wichtigen Dampfdrucke der Lösungen bei niederen Temperaturen und an verdünnten Flüssigkeiten mit einer Genauigkeit zu bestimmen, welche zur Zeit in diesem Gebiete von keiner andern erreicht wird.«

Mit Rücksicht auf die Bequemlichkeit und Genauigkeit dieser Messungsmethode schien uns ihre allgemeine Anwendung zur ein-

[1]) Wiedemann's Annalen 33, 322. — Zeitschr. f. physik. Chem. II, 436.

[2]) J. Walker, Zeitschr. für physik. Chem. II, 602; s. a. die vorläufige Notiz von W. Ramsay ebend. III, 359.

fachen Moleculargewichtsbestimmung erwünscht und möglich, wenn sie brauchbar war für Lösungsmittel wie Alkohol, Methylalkohol, Aether und andere, für welche Raoult[1]), wie schon erwähnt, gezeigt hat, dass in ihnen die gelöste Substanz nicht erheblich dissociirt ist und keine Molekülgruppen bildet.

Im Einverständniss mit Hrn. Prof. Ostwald haben wir diesen Gegenstand eingehender experimenteller Prüfung unterworfen und geben hier unter Weglassung der zahlreichen Versuche, welche wir angestellt haben, um ein wägbares Absorptionsmittel für das verdunstete Lösungsmittel oder die Bedingungen völliger Sättigung in kürzester Versuchszeit zu finden und mit dem Vorbehalte, später auf diese Versuche zurückzukommen, die uns jetzt als die bequemste und zuverlässigste erscheinende Form der skizzirten Moleculargewichtsbestimmung.

Ausführung der Methode:

Nach Versuchen mit Aether, für welchen sich bei näherer Prüfung theoretische wie praktische Schwierigkeiten[2]) ergaben, haben wir vorläufig die Anwendung von Alkohol als Lösungsmittel erprobt und an Stelle der Absorption der verdunsteten Mengen, wie sie J. Walker anwendet, die Wägung der Verdunstungsapparate vorgezogen. Der zu unseren Versuchen benützte absolute Alkohol wurde in der Weise erhalten, dass man absoluten Alkohol (99.8 pCt.) von Kahlbaum nochmals über gebrannten Kalk destillirte. Derselbe wurde vor Feuchtigkeit geschützt aufbewahrt.

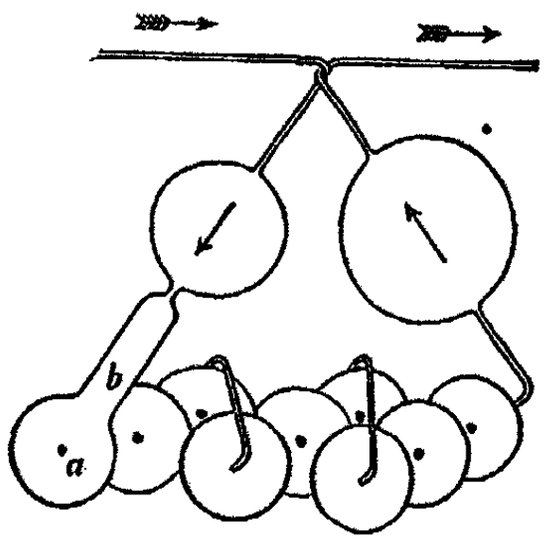
Die Ausführung einer Molecularbestimmung war folgende: Ein langsamer Luftstrom passirte der Reihe nach einen Trockenapparat, eine Bleirohrspirale, einen mit der zu untersuchenden Lösung von bekanntem Procentgehalt angefüllten gewogenen Kugelapparat, einen zweiten gewogenen Kugelapparat, der mit dem reinem Alkohol gefüllt war, ein kleines leeres U-Röhrchen und eine mit concentrirter Schwefelsäure gefüllte Waschflasche. Trockenapparat, Bleirohrspirale, die beiden Kugelapparate und U-Röhrchen waren in ein Wasserbad getaucht, in welchem ein einfaches Rührwerk, durch eine Raabe'sche Turbine getrieben, in allen Theilen gleiche Temperatur erhielt. Die Temperatur schwankte während eines Versuches nur etwa innerhalb eines Grades und betrug bei unseren Versuchen 10—12°. Der Luftstrom, den man am bequemsten durch zwei grosse (50 L.) zu einem Druckapparat combinirte

[1]) Compt. rend. **107**, 442, 1888; Zeitschr. für physik. Chem. II, 353, 853.

[2]) Vielleicht dürfte für ätherische Lösungen die ziemlich einfache und anscheinend genaue statische Methode von Loeb (Zeitschr. f. physik. Chem. II, 606) allgemeine Verwendung finden.

oder als Aspiratoren eingerichtete Säureballons[1]) erzeugte, wurde so regulirt, dass die Luftblasen in der Waschflasche etwa so rasch gingen, wie bei einer Verbrennung. Es passirt dann ungefähr 1 L Luft pro Stunde. Nachdem man die Luft so ungefähr 24 Stunden hindurchgeleitet hat, nimmt man die beiden Kugelapparate aus dem Wasser, trocknet sie und bestimmt durch Wägung ihre Gewichtsabnahme. Die Trocknung geschieht am leichtesten und schnellsten, wenn man sie ohne Abwischen, verschlossen, äusserlich mit absolutem Alkohol und dann mit Aether abspült und ungefähr 10 Minuten in der Luft frei hängen lässt. Die Kugelapparate wurden auch vor Beginn des Versuches, also vor der ersten Wägung, ebenso behandelt. Die Bleirohrspirale hat den Zweck, die Luft vor ihrem Eintritte in die Kugelapparate schon auf die Temperatur derselben zu bringen, das U-Röhrchen hat die Bestimmung, falls die äussere Luft kälter sein sollte, als das Wasserbad, etwa ausserhalb desselben sich wiederverdichtende und zurückfliessende Alkoholtröpfchen nicht wieder in die gewogenen Apparate gelangen zu lassen.

Die Letzteren sind Liebig'sche Apparate, die aber behufs völliger Sättigung der durchgeleiteten Luft statt der unteren drei Kugeln, deren neun besitzen, wie nachstehende Zeichnung zeigt.



Grösse: $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{4}$.

In die erste Kugel (a) muss die Luft oberhalb der Flüssigkeitsoberfläche eintreten, damit sich das Zuführungsrohr bei der Molekularbestimmung fester Substanzen nicht durch Ausscheidung von Krystallen verstopfe. Letzteres ist daher auch dem obersten Theile dieser Kugel in tubusartiger Form (b) angefügt und nicht seitlich, wie dies sonst üblich ist. Im Uebrigen gelten die schon von Walker (loc. cit.) angegebenen Vorsichtsmaassregeln.

[1]) Man hat alsdann, wenn die Ballons mittelst eines Literkolbens roh calibrirt sind, in der an einem heberförmigen Wasserstandsrohr ablesbaren ungefähren Menge der durchgesaugten Luft ein Kriterium, wann eine gut wägbare Alkoholmenge verdunstet ist und daher der Versuch beendet werden kann.

Die Apparate sind von Warmbrunn, Quilitz & Co., Berlin C., Rosenthaler-Strasse 40, zu beziehen.

Die

Berechnung der Versuche

geschieht in folgender Weise: Ist

m das Moleculargewicht des Lösungsmittels (für Alkohol ist $m = 46$),

p die Anzahl Gramme gelöster Substanz auf 100 Gramme des Lösungsmittels (des Alkohols),

s' die Abnahme des mit der Lösung gefüllten Kugelapparates,

s'' die Abnahme des mit dem reinen Lösungsmittel (Alkohol) gefüllten Kugelapparates,

f' der Dampfdruck der Lösung, } bei derselben Temperatur,
f der Dampfdruck des reinen Lösungsmittels (Alkohols), }

M das zu suchende Molekulargewicht des gelösten Körpers,

so gilt nach Raoult die Gleichung [1]):

$$M = m \,.\, p \,.\, 0.01 \frac{f'}{f - f'} \qquad 1).$$

Ferner gilt für unsere Versuche die Gleichung

$$\frac{f'}{f - f'} = \frac{s'}{s''} \qquad 2).$$

Aus Gleichung 1) und 2) erhält man Gleichung

$$M = m \,.\, p \,.\, 0.01 \frac{s'}{s''} \qquad 3),$$

die für Alkohol übergeht in die Form

$$M = \frac{46 \,.\, p \,.\, s'}{100 s''} \qquad 4).$$

Mithin kann man nach Gleichung 4) M berechnen aus den allein durch Wägung zu bestimmenden Grössen p, s' und s''.

Nachstehende Tabelle giebt einige derartige Versuche wieder:

Name des gelösten Körpers	p	s' in Gramm.	s'' in Gramm.	M Gef.	M Ber.	Const. $= \frac{100 M s''}{46 \,.\, p s'} = 1.0$
Nitrobenzol $C_6H_5NO_2$	8.914	2.0340	0.0685	122	123	1.01
	—	1.2735	0.0410	127	—	0.97
Acetamid $CH_3.CONH_2$	10.953	0.6073	0.0525	58	59	1.01

[1]) Vergl. Raoult, Zeitschr. für physik. Chem. II, 372, 369; I, 521.

Name des gelösten Körpers	p	s' in Gramm	s'' in Gramm.	M Gef.	M Ber.	Const. $= \frac{100 M s''}{46 . p s'} = 1.00$
Benzoësäure-Aethylester $C_6H_5 . COOC_2H_5$	7.394	1.6510	0.0410	137	150	1.10
	—	2.1585	0.0515	143	—	1.05
Benzoësäure $C_6H_5 . COOH$	9.303	1.8815	0.0731	107	122	1.14
	—	1.7541	0.0695	108	—	1.13
Pikrinsäure $C_6H_2(NO_2)_3OH$	3.554	2.3432	0.0145	264	229	0.87
Diphenylamin $(C_6H_5)_2NH$	9.411	1.9380	0.0550	153	169	1.11
	—	1.5250	0.0453	146	—	1.16
Atropin $C_{17}H_{23}NO_3$	10.985	1.4670	0.0270	275	289	1.05
	—	1.6791	0.0340	250	—	1.16
Hyoscyamin $C_{17}H_{23}NO_3$	10.721	2.0173	0.0378	263	289	1.10
Formamid $HCONH_2$	10.026	1.1568	0.1083	49	45	0.91
	—	0.9590	0.0880	50	—	0.90
Salicylsäure-Aethylester $C_6H_4(OH)CO_2C_2H_5$	16.531	1.8435	0.0748	187	166	0.89
	—	1.4325	0.0577	189	—	0.88
Urethan $NH_2 . CO . OC_2H_5$	11.419	1.3040	0.0785	87	89	1.02
	—	1.3815	0.0800	91	—	0.98
Harnstoff $CO(NH_2)_2$	3.458	0.9675	0.0255	60	60	0.99
	—	1.4545	0.0377	61	—	0.98
Vanillin $C_6H_3(OH)(OCH_3).COH$	5.207	1.6895	0.0312	130	152	1.17
	—	1.5930	0.0283	135	—	1.13
Acetovanillon [1] $C_6H_3(OH)(OCH_3)(COCH_3)$	6.033	2.6935	0.0518	144	166	1.15
	—	1.5852	0.0267	165	—	1.01
	7.664	1.6440	0.0370	157	—	1.06
	—	1.4178	0.0320	156	—	1.06

[1]) Dieser neue Körper wurde von den HHrn. Tiemann und Neitzel im hiesigen Laboratorium dargestellt und wird nebst anderen Derivaten demnächst von denselben in einer besonderen Mittheilung beschrieben werden.

Die beobachteten Abweichungen betragen, wie aus der letzten Columne ersichtlich ist, im Mittel ungefähr 8 pCt. des normalen Werthes, ein Fehler, der nahezu der Schwankung der Raoult'schen Constanten gleicht; die angegebene Methode genügt daher völlig, ebenso wie die Gefrierpunktsmessung zur Ermittelung des dem Molecular-gewicht entsprechenden Multiplums der stöchiometrischen Quantität. Es lässt sich wahrscheinlich sogar das Moleculargewicht einer ganzen Reihe von Substanzen in einer Operation bestimmen, da nach vorläufigen Versuchen die Verdunstung aus Lösungen ein umkehrbarer Vorgang ist [1]), und dabei hat die Methode den Vorzug, dass sie, ohne dass es eines kostbaren Apparates bedarf, leicht auszuführen ist, so dass sie ohne besondere Uebung und Sorgfalt in den Händen jedes Praktikanten gute Resultate liefern dürfte.

Wir behalten uns vor, demnächst eine grössere Reihe von Messungen (auch bei verschiedenen Concentrationen) dieser Notiz folgen zu lassen, auch Versuche mitzutheilen, welche bezwecken, die Methode für kürzere Versuchsdauer [durch Anwendung von Wasserstoff statt Luft [2]) oder vielleicht auch höherer Temperatur] und für geringere Substanzmengen (durch Umkehrung der Verdunstung oder Anreicherung der Luft mit Alkoholdampf vor Eintritt in die Lösung) sowie für andere Lösungsmittel, brauchbar zu machen.

---

226. F. Mylius und F. Foerster: Ueber die Löslichkeit von Glas in Wasser.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 25. Februar von F. Mylius.)

Es ist eine den Chemikern wohlbekannte Thatsache, dass das Glas in Wasser löslich ist, und jeder Analytiker hat damit zu rechnen. Zumal bei genaueren Analysen können die aus dem Glase stammenden Verunreinigungen der Niederschläge sehr störend sein. Stas [3]) hat es darum bei der Revision der Atomgewichte für nöthig gehalten, die zu seinen Versuchen erforderlichen Gefässe aus einem besonders widerstandsfähigen Glase herstellen zu lassen.

Seit jener Zeit ist in chemischen Zeitschriften die Löslichkeit des Glases oft besprochen worden, und die Fehler, welche daraus für die

---

[1]) Vergl. Zeitschr. für physik. Chem. III, 46 u. 141; Ref. 1, 47.

[2]) Vergl. Winkelmann: Wiedemann's Ann. 22, 31.

[3]) Stas, Chem. News 17, 1.

analytische Praxis hervorgehen können, wurden durch zahlreiche Mittheilungen hervorragender Forscher bekannt gemacht.

Durch R. Weber's ausgedehnte Untersuchungen über die Natur des Glases erhielt man näheren Aufschluss über die Abhängigkeit der Angreifbarkeit des Glases durch chemische Agentien von seiner Zusammensetzung.

Trotz dieser vielfachen Arbeiten ist das Gebiet nicht als abgeschlossen zu betrachten; die Mannigfaltigkeit der hier vorhandenen Gesichtspunkte lässt es vielmehr natürlich erscheinen, dass nach und nach immer mehr Beiträge zur Beantwortung der sich aufdrängenden Fragen geliefert werden.

Die gegenwärtige Untersuchung ist aus dem praktischen Bedürfniss hervorgegangen, über die Art der Einwirkung von Wasser auf Glas eine möglichst richtige Vorstellung zu gewinnen. Die Mittheilung unserer Versuche geschieht in der Hoffnung, dadurch sowohl einige Lücken der Literatur ausfüllen als frühere Beobachtungen bestätigen zu können. Der beschränkte Raum verbietet uns dabei, der in dies Gebiet fallenden früheren Arbeiten so eingehend zu gedenken, als es eigentlich geschehen sollte.

I. Natronwasserglas.

In welcher Weise das Wasser auf Glas einwirkt, erfährt man am besten durch Versuche mit dem einfachsten Glastypus, dem sogenannten Wasserglase. Dieser Name ist von Fuchs dem nur aus Alkali und Kieselsäure hergestellten Glase beigelegt worden, weil es ganz in wässrige Lösung übergeführt werden kann.

Wer nur an die viscose im Handel vorkommende Wasserglaslösung denkt, könnte sich die Vorstellung bilden, das Wasserglas sei in Wasser sehr leicht löslich. Bekanntlich ist diese Annahme aber nicht richtig; die technische Wasserglaslösung wird durch stundenlanges Erhitzen des zerkleinerten Glases mit Wasser unter Druck hergestellt. Die Lösungsvorgänge werden am klarsten, wenn man Natron- und Kaliwasserglas gesondert betrachtet.

18.5 g Natronwasserglas wurden als grobes Pulver von der im späteren Theil der Abhandlung zu besprechenden Beschaffenheit neun Tage lang unter häufigem Umschütteln mit 70 ccm Wasser von 20° in Berührung gelassen. Die entstandene Lösung enthielt in 60 ccm 0.045 g Natron (Na_2O) und 0.014 g Kieselsäure (SiO_2); mithin hatten sich nur 0.37 pCt. des Glases gelöst. Als bei derselben Glasmenge die Behandlung mit Wasser drei Monate dauerte, betrug das in Lösung gegangene 0.81 pCt. des Glases; 60 ccm der Lösung enthielten nämlich 0.084 g Na_2O und 0.0452 g SiO_2. Bei diesen Versuchen betrug die wirkende Oberfläche des Glases mindestens 8 qm.

Nach der Analyse kamen in dem Wasserglase auf je 1 Mol. Natron 3.2 Mol. Kieselsäure, die in Lösung gegangene Substanz enthielt aber im ersten Versuch auf 1 Mol. Na_2O 0.32 Mol. SiO_2, im zweiten 0.55 Mol. SiO_2. Das Natronwasserglas hat mithin durch die Einwirkung des Wassers eine so erhebliche Zersetzung erfahren, dass man wohl annehmen darf, dieselbe sei für die Auflöslichkeit des Glases Bedingung. Man darf daher aussprechen, das Natronwasserglas sei als solches in kaltem Wasser unlöslich.

Während der in Lösung gegangene Teil des Wasserglases reicher an Alkali ist als das ursprüngliche Glas, ist der Rückstand daran ärmer. Noch vollständiger tritt diese Zersetzung hervor bei der Behandlung des fein gepulverten Glases mit einer verhältnissmässig grossen Menge Wasser; man erhält dann einen reichlichen pulverförmigen Rückstand, welcher aus Kieselsäure besteht.

Bei unseren Versuchen enthielt die so gewonnene Substanz noch etwa 1 pCt. Natron, welches durch Auswaschen nur schwer zu entfernen war. Die Substanz besass getrocknet eine mehlige Beschaffenheit und verhielt sich im Uebrigen wie geglühte Kieselsäure, d. h. sie enthielt, an der Luft aufbewahrt, gegen 25 pCt. Wasser, wovon ihr über die Hälfte leicht durch Aufbewahren über Schwefelsäure entzogen werden konnte, während der Rest beim Glühen entwich.

Die beschriebene Spaltung des Wasserglases durch Wasser in einen alkalireichen und einen alkaliarmen Theil wurde noch durch mehrere ähnliche Versuche bestätigt, bei welchen dem Fernhalten der Kohlensäure besondere Sorgfalt gewidmet war. Bei einem derartigen Versuch wurden 20 g gekörntes Wasserglas in 150 ccm Wasser durch ein Sieb aus Platindraht schwebend gehalten; nach einer 7 tägigen Digestionsdauer bei 20° befanden sich in der Lösung 0.0321 g Natron und 0.0077 g Kieselsäure, d. h. es waren auf 1 Mol. Kieselsäure 10.3 Mol. Natron in Lösung gegangen, während das ursprüngliche Wasserglas auf 1 Mol. Kieselsäure 0.34 Mol. Natron enthielt.

Es muss hier hervorgehoben werden, dass die Zersetzung des Wasserglases durch Wasser eine durch mehrfache frühere Beobachtungen festgestellte Thatsache ist; über den Grad der Zersetzung sind die Ansichten jedoch getheilt.

Hier und da wird das Wasserglas durch die atomistische Formel $Na_2Si_4O_9$ bezeichnet; es braucht kaum bemerkt zu werden, dass ein solcher Gebrauch unstatthaft ist, weil die Bestandtheile des Wasserglases der Menge nach in weiten Grenzen wechseln können ohne den Charakter der Substanz zu verändern. Nach Ebell's[1]) Untersuchungen bedarf 1 Mol. Natron im Wasserglase ungefähr $2^1/_2$ Mol. Kieselsäure zu seiner Sättigung, und die überschüssige Kieselsäure ist in dem

[1]) P. Ebell, Dingl. polyt. Journ. 228, 47 u. 160.

Glase als solche vorhanden. In diesem Sinne könnte man annehmen, dass bei der Einwirkung des Wassers dieser Ueberschuss der Kieselsäure zurückbleibt, während die gebundene sich löst. Der Umstand, dass in dem wässrigen Auszuge des Glases der Kieselsäuregehalt so auffallend gering ist, spricht gegen diese Annahme. Andererseits kann man auch leicht zeigen, dass selbst aus einem Glase, welches weniger als $2^1/_2$ Mol. Kieselsäure enthält, sich solche durch Wasser abscheidet.

Durch Auflösen von Kieselsäure in Natronlauge, Eindampfen der Lösung und kurzes Glühen des Rückstandes wurde eine ungeschmolzene Masse von der Zusammensetzung $Na_2O, 2SiO_2$ gewonnen. Die bimsteinartige Beschaffenheit derselben erlaubte, sie durch passende Behandlung mit Wasser in 4 Fractionen von folgender Zusammensetzung zu spalten:

Angewandte Menge 2.5 g.

Es enthielten	Na_2O	SiO_2
Das ursprüngliche Material .	34.07 pCt.	65.93 pCt.
Fraction I.	88.13 »	11.87 »
Fraction II.	41.64 »	58.33 »
Fraction III.	30.31 »	69.69 »
Fraction IV.	3.1 »	96.7 »

Fraction I war durch 5 Minuten dauernde Behandlung der zerriebenen Substanz mit kaltem Wasser, Fraction II durch Waschen mit heissem Wasser, Fraction III durch viertelstündiges Kochen mit Wasser erhalten worden, während Fraction IV, der Menge nach 0.5 g, im Rückstande blieb.

Es kann somit keinem Zweifel unterliegen, dass die sauren Natriumverbindungen der Kieselsäure durch Wasser zersetzt werden, wesentlich im Sinne der Gleichung:

$$Na_2O(SiO_2)_x + H_2O = 2NaOH + XSiO_2$$ [1]).

Wie die oben mitgetheilten Zahlen zeigen, ist es uns niemals gelungen, die Alkalilösung frei von Kieselsäure zu erhalten; es löst sich davon umsomehr, je länger die Digestionsdauer, je höher die Temperatur und je concentrirter die Lösung ist; daher gelingt es auch, durch Kochen mit wenig Wasser, Natronwasserglas vollständig aufzulösen.

Unsere Beobachtungen entsprechen also vollkommen der Ansicht von Warburg und Ihmori[2]), dass der erste Angriff des Wassers auf das Glas Alkali in Freiheit setzt.

---

[1]) Hierbei soll der Ausdruck SiO_2 die ungelöste Kieselsäure bezeichnen, ohne Rücksicht auf deren Wassergehalt.

[2]) Warburg und Ihmori, Wiedem. Ann. 27, 481.

Die Auflösung der Kieselsäure wird hier offenbar durch eine secundäre Wirkung des zunächst entstandenen freien Alkalis bewirkt, welche vielleicht ausschliesslich in einer Uebertragung von Wasser an die Kieselsäure besteht.

Eine solche Hydratation der Kieselsäure durch Alkali hat schon Graham seinerzeit beobachtet. Er fand nämlich, dass dialysirte Kieselsäurelösung, welche zu einer Gallerte erstarrt war, durch eine minimale Menge freien Alkalis wieder gelöst werde; ein Theil Aetznatron in 10000 Theilen Wasser gelöst, verflüssigte bei 100° eine Menge Kieselsäuregallerte, welche 200 Theilen trockener Kieselsäure entsprach. Die wasserübertragende Eigenschaft des Alkalis geht hieraus deutlich hervor.

Die eben mitgetheilte Auffassung von den bei der Lösung des Natronwasserglases sich abspielenden Vorgängen scheint auf den ersten Blick mit der Thatsache in Widerspruch zu stehen, dass aus wässrigen Lösungen wohldefinirte Silicate des Natriums gewonnen werden können. Das sogenannte Metasilicat, Na_2SiO_3, ist von vielen unabhängigen Forschern beschrieben worden und stellt sogar ein Handelsproduct dar; die Angaben über den Gehalt an Krystallwasser schwanken jedoch von 5 bis 9 pCt. Bei unseren Analysen erhielten wir nach dem Pressen der Substanz zwischen Filtrirpapier Zahlen, welche am besten auf 10 Mol. Wasser stimmen; das wiederholt umkrystallisirte Material bestand jedoch aus so kleinen Krystallen, dass wir unseren Bestimmungen kein allzu grosses Gewicht beilegen möchten.

Ein weiteres krystallisirtes Natriumsilicat hat kürzlich R. Weber[1]) aus der Wasserglaslösung durch Behandeln mit Aether isolirt und dafür die Zusammensetzung $Na_2Si_4O_9 + 12H_2O$ gefunden.

Da nun die Komponenten dieser Salze in der Lösung des Wasserglases vorhanden sind, so könnte es unverständlich erscheinen, dass bei der Behandlung des Glases mit Wasser sowohl eine Trennung als eine Vereinigung dieser Bestandtheile vor sich gehen soll. Dieser Widerspruch löst sich ohne Weiteres, wenn man daran denkt, dass nach den neueren Ansichten die Hydrate von Natron und Kieselsäure in einer Lösung neben einander vorhanden sein können, ohne zu einem Salz vereinigt zu sein. Auch ist es wahrscheinlich, dass die aus wässrigen Lösungen der Kieselsäure erhaltenen Salze Additionsverbindungen jener Hydrate sind, worin also das sogenannte Krystallwasser als Hydratwasser auf das Natron und auf die Kieselsäure zu vertheilen wäre.

II. Kaliwasserglas.

Gemäss der stärkeren Affinität des Kalis ist seine hydratisirende Wirkung auf Kieselsäureanhydrid grösser als die des Natrons. Um

[1]) J. R. Weber, Centralzeitung für Optik und Mechanik 1888, 253.

uns darüber genauer zu unterrichten, wurden einige Parallelversuche angestellt, welche in der folgenden Tabelle aufgeführt sind. 5 g zerriebene, geglühte Kieselsäure wurden in einem Fläschchen mit je 50 ccm Kali- resp. Natronlauge verschiedener Concentration 10 Minuten lang bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt; in einem gewissen Theile des Filtrates wurde dann die aufgenommene Kieselsäure bestimmt. Natron und Kali waren in den Lösungen im Aequivalentverhältniss enthalten, und der Concentration nach waren die Lösungen $^1/_8$-, $^1/_4$-, $^1/_2$-, 1-, 2- und 4fach normal. Die Mengen der dabei von 50 ccm Lösung aufgenommenen Kieselsäure betrugen:

Concentration	Kalilauge	Natronlauge
$^1/_8$ Norm.-Lösung	0.12 g SiO_2	0.12 g SiO_2
$^1/_4$ »	0.40 » »	0.23 » »
$^1/_2$ »	0.77 » »	0.31 » »
1 »	1.45 » »	0.39 » »
2 »	2.50 » »	0.66 » »
4 »		2.65 » »

Diese Versuche sind recht roh, aber sie zeigen deutlich, dass, zumal in höheren Concentrationen, die Kieselsäure von Kalilauge sehr viel leichter gelöst wird, als von Natronlauge. Diesem Verhalten entsprechend ist bei der Einwirkung des Wassers auf Kaliwasserglas die secundäre Wirkung des freien Alkalis auf die Kieselsäure viel stärker als beim Natronwasserglase, so dass einerseits das Kaliwasserglas sehr viel löslicher ist als das Natronwasserglas, andererseits es bei jenem weit schwerer gelingt als bei diesem, durch Behandlung mit Wasser freie Kieselsäure zu isoliren. Immerhin aber ist der Nachweis, dass die ersten Auszüge des Glases alkalireicher sind als die späteren, auch hier leicht zu erbringen. In ähnlicher Weise wie oben wurde hier eine Masse von der Zusammensetzung $K_2Si_4O_9$ in folgende Fractionen zerlegt (angewandt 10 g):

Es enthielten	K_2O	SiO_2
Das ursprüngliche Material .	28.02 pCt.	71.98 pCt.
Fraction I	93.64 »	6.36 »
» II	91.74 »	8.26 »
» III	50.78 »	49.42 »
» IV	41.57 »	58.43 »
» V	40.96 »	59.04 »
» VI	10.24 »	89.76 »
» VII	5.34 »	94.66 »

Fraction I war durch 5 Minuten langes, Fraction II durch ½stündiges Schütteln mit kaltem kohlensäurefreiem Wasser, Fraction III durch ½stündiges Schütteln mit 50° warmem Wasser, Fraction IV durch ¼stündiges, Fraction V durch ½stündiges Kochen erhalten worden, während Fraction VI — 5.6 g — im Rückstande blieb. 1 g dieses Rückstandes wurde nun mit 100 ccm Wasser noch 15 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade gekocht; der nunmehr verbliebene Rückstand — 0.8 g — ist Fraction VII.

Bei der Herstellung der anderen Fractionen kamen stets erhebliche Mengen von Wasser — nicht unter 500 ccm — zur Anwendung. Das zu dem Versuche dienende Material war durch Eindampfen einer Lösung und kurzes Glühen des Rückstandes hergestellt worden, so dass die Masse von bimsteinartiger Beschaffenheit war.

Geschmolzenes Wasserglas gab ein ähnliches Resultat: 5 g des feinen Pulvers, welches, abgesehen von Verunreinigungen, 69.58 pCt. SiO_2, 26.12 pCt. K_2O und 2.63 pCt. Na_2O enthielt, wurde 4mal je ½ Stunde mit viel kaltem Wasser geschüttelt und die darauf im Wasser suspendirt gebliebenen Antheile untersucht; wir erhielten 90.39 pCt. SiO_2 und 9.61 pCt. K_2O.

Das Kaliwasserglas bildet im pulverförmigen Zustande mit wenig Wasser gekocht viel leichter eine vollständige Lösung als das Natronwasserglas. Je nach der Concentration zeigt die Lösung alle Grade der Viscosität; eine in der Wärme stark viscose Lösung erstarrt in der Kälte zu einer durchsichtigen Gallerte.

Die grosse Verwandtschaft des Kaliwasserglases zum Wasser giebt sich bei geeigneter Berührung beider in einer deutlichen Wärmeentwickelung kund. 50 g gepulvertes Kaliwasserglas, in welchem sich auf 1 Mol. K_2O 3 Mol. SiO_2 befanden, wurden mit so viel Wasser durchtränkt, dass ein dicker Brei entstanden war, in einer Flasche sich selbst überlassen; die Temperatur der Umgebung war 18°, nach einer Viertelstunde war die Temperatur in der Mischung auf 32°, also um 14°, gestiegen und hielt sich auf ähnlicher Höhe geraume Zeit. Dasselbe Glas wurde im Probirrohre mit etwas Wasser im Wasserbade auf 55° erwärmt; nach einigen Minuten betrug die Temperatur der Mischung 80°, also 25° mehr als im umgebenden Bade. Nach etwa 10 Minuten war der Brei zu einer homogenen Masse erstarrt, und die Temperatur sank wieder.

Die Eigenschaft des Kaliwasserglases, durch Aufnahme von Wasser je nach dessen Menge zu einer viscosen Lösung oder einer mehr oder weniger festen Gallerte aufzuquellen, erklärt die weitere bemerkenswerthe Eigenschaft, unter Wasser wie der hydraulische Mörtel zu erhärten; die einzelnen Theile des pulverförmigen Glases werden durch das Quellungsproduct innig verkittet, und man erhält in ein bis zwei Tagen eine steinharte, glasige Masse, deren bis zu 50 pCt.

betragender Wassergehalt bei starkem Erhitzen unter gewaltigem Aufblähen der Substanz entweicht. Um das Wasser vollsändig daraus zu entfernen, ist die Hitze aber bis zur Rothgluht zu steigern. Wird Wasserglaslösung im Vacuum eingedampft, so erhält man ebenfalls zunächst das wasserhaltige Glas, welches zuletzt spröde wird und in feine Stücke zerspringt; es gelang jedoch selbst bei monatelangem Trocknen im Vacuum nicht, mehr als einen geringen Theil des gebundenen Wassers daraus zu entfernen; beim Glühen ging es unter starkem Aufblähen in eine bimsteinartige Masse über und verlor dabei 12.6 pCt. an Gewicht.

Das wasserhaltige Glas lässt mit feuchtem Lacmuspapier eine alkalische Reaction erkennen und löst sich leichter in Wasser als das wasserfreie Glas.

Durch das rasche Erhärten des Kaliwasserglases im gepulverten Zustande mit Wasser unterscheidet sich dasselbe wesentlich vom Natronwasserglase. Wird mit diesem der vorerwähnte Versuch angestellt, so ist zunächst eine Aufnahme von Wasser nicht zu bemerken. Erst im Laufe einiger Monate wird die Masse allmählich fest, wobei die über dem Gemenge befindliche Lösung immer viscoser wird und schliesslich zu einer durchsichtigen Masse erhärtet, welche die etwa noch nicht hydratisirten Glaskörnchen mit einander verkittet. Natürlich kann bei einer so langsamen Umsetzung von einer merkbaren Wärmeentwicklung nicht die Rede sein.

Es ist nach dem eben Gesagten nicht zweifelhaft, dass in solchen wasserhaltigen Gläsern das Wasser sowohl an das Alkali als an die Kieselsäure gebunden ist. In welchen Verhältnissen aber darin die beiderseitigen Hydrate vereinigt sind, ist bei dem amorphen Charakter der Masse nicht zu entscheiden. Beiläufig mag hier an die Thatsache erinnert werden, dass gallertartige Kieselsäure und andere gefällte Niederschläge aus wässrigen Lösungen Alkalien absorbiren. Diese Erscheinung, welche den hier besprochenen Thatsachen nahe verwandt ist, wurde namentlich von van Bemmelen[1]) mit besonderer Sorgfalt untersucht. Derselbe war früher der Ansicht, dass hier Additionsverbindungen der beiderseitigen Hydrate vorliegen; in neuerer Zeit ist van Bemmelen aber von dieser Ansicht wieder zurückgekommen, obwohl sie eine ausreichende Erklärung für die beobachteten Erscheinungen zu geben schien.

Es muss hier hervorgehoben werden, dass die Aufnahme von Wasser durch Wasserglas schon öfters in der Literatur Erwähnung gefunden hat. Am bekanntesten ist die Thatsache, dass Kaliwasserglas leicht Wasser aus der Luft anzieht, während dies bei den Natronwassergläsern bei Weitem nicht in dem Maasse der Fall ist. Zwei ver-

[1]) van Bemmelen, diese Berichte XXI, 470 Ref., 825—827 Ref.

schiedene Natronwasserglassorten des Handels enthielten nach längerem Liegen an der Luft das eine 0.62 pCt., das andere 0.86 pCt. Wasser, während der Wassergehalt länger aufbewahrten Kaliwasserglases viel grösser gefunden wurde. Vor einigen Wochen hat O. Schott[1]) auf die grosse Bedeutung dieser Erscheinung für die Haltbarkeit von Glasgeräthschaften aufmerksam gemacht. Die hygroskopische Beschaffenheit findet sich nämlich auch bei manchen kalkhaltigen technisch verwerthbaren Gläsern, welche von den Alkalien vorwiegend Kali enthalten. Derartige Gläser saugen aus der Luft das Wasser in sich auf, so dass auf ihnen allmählich eine wasserhaltige Oberflächenschicht entsteht, welche die Haltbarkeit des Glases wesentlich vermindert, und welche um so gefährlicher ist, als sich ihr Vorhandensein durch nichts ohne Weiteres dem Auge verräth. Die wasserhaltige Schicht wird jedoch beim Erhitzen des Glases an der Erscheinung des Abblätterns leicht erkannt. Diese Thatsachen sind zum Theil schon früher, u. A. von Geuther[2]), von Splittgerber[3]), von Vogel und Reischauer[4]) und von Weber[5]) besprochen worden. Schott hat gefunden, dass kalihaltige Gläser auch bei der Behandlung mit Wasser stets relativ beträchtliche Mengen von Wasser in ihre Masse aufnehmen, welche er dem Gewichte nach bestimmen konnte. Er gelangt zu dem Schlusse, dass zur Herstellung feinerer Glasapparate die Natrongläser den Kaligläsern aus diesem Grunde vorzuziehen seien.

III. Die Löslichkeit der Natrongläser im Vergleich mit derjenigen der Kaligläser.

Während unter denjenigen, welche mit der Natur des Glases näher vertraut sind, kein Zweifel darüber herrschen kann, dass die Kaligläser weniger widerstandsfähig sind als die Natrongläser, ist dies den Fernstehenden weniger bekannt. Der Grund für die über diesen Punkt bei den Chemikern herrschenden Zweifel ist wohl namentlich darin zu suchen, dass das schwer schmelzbare böhmische Kaliglas in dem Rufe einer besonders grossen Widerstandsfähigkeit steht, und dass man nur selten Gelegenheit findet, Natron- und Kaligläser von äquivalenter Zusammensetzung mit einander zu vergleichen.

Durch diese Erwägung sind wir bestimmt worden, einen derartigen Vergleich durchzuführen, um auf diese Weise zu einem zahlenmässigen Nachweis der Unterschiede in der Löslichkeit der beiderseitigen Gläser zu gelangen. Zu diesem Zwecke sind von uns

[1]) O. Schott, Zeitschrift für Instrumentenkunde IX, 86.
[2]) Geuther, Wagner's Jahresbericht 1896, 166.
[3]) Splittgerber, Dingl. Polytechn. Journ. 159, S. 158.
[4]) Vogel u. Reischauer, Dingl. Polytechn. Journ. 152, 181.
[5]) R. Weber, Wiedem. Ann. 6, S. 431.

eine Reihe von Glasflüssen in einem dazu beschafften Seger'schen Gasschmelzofen hergestellt worden. Die Schmelztiegel waren aus einer besonders festen Chamottmasse gefertigt, welche der Director der Königl. Porcellanmanufactur, Herr Dr. Heinecke, mit dankenswerther Güte eigens für unsere Zwecke zusammengestellt hat. Die Aufnahme der Thonerde aus diesen Schmelztiegeln war nur gering und betrug noch nicht 1 pCt. des Glases. Da diese Verunreinigung bei allen Gläsern im gleichen Sinne vorhanden war, so glaubten wir, sie für den vorliegenden Zweck nicht besonders berücksichtigen zu sollen. Die jedesmal geschmolzene Glasmasse ging nicht über 500 g hinaus.

Um eine Vergleichung der beiderseitigen Gläser zu ermöglichen, mussten Natron und Kali offenbar im Aequivalentverhältnisse stehen. Die Zusammensetzung der zur Untersuchung gelangten Gläser leitet sich aus den Schemata $2K_2O, 6SiO_2$ und $2Na_2O, 6SiO_2$ ab, indem nach einander an Stelle von Kali oder Natron 1, 2, 3, 4 Viertel Moleküle Kalk eingeführt wurden. Die Endglieder der Reihe entsprechen dann den Schemata $K_2O, CaO, 6SiO_2$ und $Na_2O, CaO, 6SiO_2$, welche häufig als »Normalformeln« für gutes Glas gebraucht werden. Die Schmelzflüsse erhielten daher folgende Zusammensetzung:

I.	$2K_2O, 6SiO_2$	II.	$2Na_2O, 6SiO_2$
III.	$\left.\begin{matrix}1^3/_4 K_2O \\ {}^1/_4 CaO\end{matrix}\right\} 6SiO_2$	IV.	$\left.\begin{matrix}1^3/_4 Na_2O \\ {}^1/_4 CaO\end{matrix}\right\} 6SiO_2$
V.	$\left.\begin{matrix}1^1/_2 K_2O \\ {}^1/_2 CaO\end{matrix}\right\} 6SiO_2$	VI.	$\left.\begin{matrix}1^1/_2 Na_2O \\ {}^1/_2 CaO\end{matrix}\right\} 6SiO_2$
VII.	$\left.\begin{matrix}1^1/_4 K_2O \\ {}^3/_4 CaO\end{matrix}\right\} 6SiO_2$	VIII.	$\left.\begin{matrix}1^1/_4 Na_2O \\ {}^3/_4 CaO\end{matrix}\right\} 6SiO_2$
IX.	$\left.\begin{matrix}1 K_2O \\ 1 CaO\end{matrix}\right\} 6SiO_2$	X.	$\left.\begin{matrix}1 Na_2O \\ 1 CaO\end{matrix}\right\} 6SiO_2$.

Aus diesen molecularen Formeln berechnet sich folgende Tabelle für die procentische Zusammensetzung der Gläser:

Glas No.	Kieselsäure pCt.	Kali pCt.	Natron pCt.	Kalk pCt.
I.	65.7	34.3	—	—
II.	74.4	—	25.6	—
III.	66.8	30.6	—	2.6
IV.	74.6	—	22.5	2.9
V.	68.0	26.7	—	5.3
VI.	74.8	—	19.4	5.8
VII.	69.3	22.6	—	8.1
VIII.	75.0	—	16.2	8.8
IX.	70.6	18.4	—	11.0
X.	75.3	—	13.0	11.7

Einer besonderen Besprechung bedarf die Wahl der Methode zur Bestimmung der Löslichkeit dieser Glastypen. Wo bei früheren Versuchen die Löslichkeit der Gläser bestimmt wurde, da geschah es gewöhnlich, indem Gefässe oder Röhren mit messbaren Oberflächen mit Wasser gekocht wurden. So hat Emmerling[1]) Kolben benutzt, deren Oberfläche er maass; Schott[2]) hat seine Versuche mit cylindrischen Röhren angestellt, welche er in Porzellanschalen erhitzte. Für unsere Zwecke bedurften wir einer Methode, welche die Anwendung des zerkleinerten Glases erlaubte, da angesichts der Absicht, die in Lösung gegangenen Bestandtheile einzeln zu bestimmen, es geboten erschien, eine nicht zu geringe Oberfläche dem Angriffe des Wassers auszusetzen. Bisweilen ist dieser Weg schon betreten worden, so z. B. in neuerer Zeit von Rieth[3]) und von Schwarz[4]), welche das Glas behufs Untersuchung seiner Löslichkeit in ein feines Pulver verwandelten.

Für die nachstehenden Versuche erschien es zweckmässiger, ein gröberes, von Staubtheilen freies Pulver anzuwenden, da es uns nicht sowohl auf eine vollständige Erschöpfung der Glasmasse als auf den Angriff mässig grosser, jedoch vergleichbarer Oberflächen ankam. Die verschiedenen Glassorten wurden im eisernen Mörser zerkleinert und mit Hülfe zweier Siebe, von denen das eine 72, das andere 121 Maschen auf das Quadratcentimeter hatte, auf ein bestimmtes Korn gebracht. Gleiche Volumina der verschiedenen Gläser mussten dann nahezu gleichen Oberflächen entsprechen; ja man konnte, unter der Annahme, die kleinen Fragmente seien Kugeln, den Mindestbetrag dieser wirkenden Oberfläche berechnen; sie beträgt bei den von uns angewandten Mengen 763 qcm; thatsächlich musste dieselbe natürlich stets grösser sein.

Damit bei der Ausführung der Versuche gleiche Volumina zur Verwendung kämen, mussten solche Mengen der Gläser, welche ihren specifischen Gewichten proportional waren, der Einwirkung des Wassers ausgesetzt werden; wir gingen dabei von dem Volumen von 20 g Jenaer Thermometerglas aus. Diese Mengen wurden in einem Kolben aus Platinblech 5 Stunden lang mit 70 ccm Wasser von 100° erhitzt; der Platinkolben, welcher in ein siedendes Wasserbad tauchte, war dabei mit einem kleinen Rückflusskühler aus Platin und zum Schutze gegen die Kohlensäure der Luft mit einem Liebig'schen Kaliapparat verbunden. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung filtrirt und die in 60 ccm des Filtrats gelösten Bestandtheile bestimmt. Das zu diesen Versuchen benutzte Wasser war frei von festen Bestandtheilen.

---

[1]) Emmerling, Ann. Chem. Pharm. 150, 257.
[2]) O. Schott, l. c.
[3]) Rieth, Zeitschr. für Vermessungswesen 16, 297.
[4]) Schwarz, Verhandl. d. Vereins z. Beförd. d. Gewerbfl. 1887, 204.

Es muss bemerkt werden, dass diese Bestimmung der Löslichkeit des Glases nur eine annähernde ist, bei welcher, wenn die zu bestimmenden Mengen sehr klein sind, die erhaltenen Werthe bis zu 30 pCt. schwanken können. Die Hauptfehlerquelle sind die Schwankungen der wirkenden Oberfläche. Dieselben lassen sich einigermaassen vermindern, wenn man das Glaspulver einer Controlle durch Zählen unterwirft und dafür sorgt, dass ein bestimmtes Volumen Glas immer einer bestimmten Anzahl von Fragmenten entspricht. Das ist freilich sehr mühevoll, da man gewöhnlich nur durch wiederholte Anwendung der Siebe zum Ziele gelangt. In der folgenden Tabelle schwankt die Anzahl der Fragmente für 1 ccm von 7300 bis 7624.

No.	Molecularformel	Spec. Gewicht	Angew. Menge	Anzahl Körner in 1 ccm	Summe des Gelösten in mg	Kieselsäure in mg	Kali in mg	Natron in mg	Alkalisauerstoff in mg	Auf 1 Mol. Kieselsäure kommen Mol. Alkali
I.	$6\,SiO_2,\ 2\,K_2O$	2.433	18.824	7300	6624	4246.8	2377.2	—	404.6	0.36
II.	$6\,SiO_2,\ 2\,Na_2O$	2.453	18.979	7492	2987	2144.7	—	842.4	217.3	0.38
III.	$6\,SiO_2,\ 1\frac{3}{4}\,K_2O,\ \frac{1}{4}\,CaO$ . .	2.449	18.948	7420	4674	2997.6	1675.8	—	285.24	0.36
IV.	$6\,SiO_2,\ 1\frac{3}{4}\,Na_2O,\ \frac{1}{4}\,CaO$.	2.453	18.979	7510	507.6	303.9	—	202.8	52.33	0.64
V.	$6\,SiO_2,\ 1\frac{1}{2}\,K_2O,\ \frac{1}{2}\,CaO$ . .	2.456	19.002	7595	223.5	65.1	158.4	—	26.92	1.56
VI.	$6\,SiO_2,\ 1\frac{1}{2}\,Na_2O,\ \frac{1}{2}\,CaO$.	2.471	19.118	7333	42.4	8.1	—	34.3	8.86	4.1
VII.	$6\,SiO_2,\ 1\frac{1}{4}\,K_2O,\ \frac{3}{4}\,CaO$ . .	2.465	19.072	7624	32.1	5.4	26.69	—	4.54	3.15
VIII.	$6\,SiO_2,\ 1\frac{1}{4}\,Na_2O,\ \frac{3}{4}\,CaO$.	2.489	19.257	7620	17.4	5.9	—	11.5	2.97	1.9
IX.	$6\,SiO_2,\ 1\,K_2O,\ 1\,CaO$ . .	2.472	19.125	7424	9.5	3.5	5.99	—	1.02	1.1
X.	$6\,SiO_2,\ 1\,Na_2O,\ 1\,CaO$ . .	2.505	19.381	7500	7.4	3.2	—	4.19	1.08	1.27

Die beiderseitigen Wassergläser hatten sich bei diesen Versuchen nur soweit gelöst, als die aufgeführten Zahlenwerthe angeben; an Stelle der Glasfragmente befand sich nach dem Erkalten im Kolben eine zusammenhängende amorphe Masse, welche beim Kaliwasserglas homogen, beim Natronwasserglas von unvollständig angegriffenen Körnern durchsetzt erschien und sich beim weiteren Kochen mit Wasser vollkommen löste. Es war also hier durch Aufnahme von Wasser eine ähnliche Vereinigung der Glaspartikel erfolgt, wie eine solche schon oben erwähnt wurde. Von den übrigen Gläsern zeigte nur das Kaliglas mit $^1/_4$ Mol. Kalk ein dem Wasserglase ähnliches Verhalten, während die übrigen Glassorten nach dem Versuche in vollkommen isolirten Körnern vorhanden waren.

Die Tabelle zeigt zunächst, dass die Löslichkeit der Gläser, wie es bekannt ist, mit zunehmendem Kalkgehalte in sehr schneller Weise abnimmt, sowohl in der Kali- als in der Natronreihe. Aus der Vergleichung der beiderseitigen Zahlenreihen geht als Hauptergebniss die unzweifelhafte Thatsache hervor, dass die Natrongläser gegen die Einwirkung des Wassers widerstandsfähiger sind als die Kaligläser. Die Beobachtung zeigt jedoch, dass der Unterschied mehr und mehr verschwindet, je kalkreicher die Gläser werden. Eine Zusammenstellung der Summe des Gelösten in Milligrammen ergiebt:

Kalkgehalt	Natron-gläser	Kali-gläser	Verhältniss der gelösten Bestandtheile beider Gläser
$^1/_4$ Molekül	507.6	4674	1 : 9.2
$^1/_2$ »	42.4	223.5	1 : 5.3
$^3/_4$ »	17.4	32.1	1 : 1.8
1 »	7.4	9.5	1 : 1.3

Die letzte Columme enthält das Verhältniss der in Lösung gegangenen Bestandtheile bei beiden Gläsern. Wenn man nur die gelösten Mengen von Alkali mit einander vergleicht, ausgedrückt in Milligrammen des in ihnen enthaltenen Sauerstoffs, dann ergiebt sich folgende Zusammenstellung:

Kalkgehalt	Natron-gläser	Kali-gläser	Verhältniss des Gelösten
$^1/_4$ Molekül	52.33	285.2	1 : 5.5
$^1/_2$ »	8.86	26.9	1 : 3.3
$^3/_4$ »	2.97	4.54	1 : 1.5
1 »	1.0	1.0	1 : 1.0

Je besser also die Gläser werden, um so mehr ist es für die Löslichkeit in Wasser gleichgültig, ob Kali oder Natron darin vorhanden ist, während bei den schlechteren Sorten ein Kaligehalt schädlich wirkt. Unsere Beobachtungen sind also in Uebereinstimmung mit denjenigen von Schwarz, welcher fand, dass es für die Angreifbarkeit der Gläser von der Formel R^{I}_2O, $R^{II}O$, $6\,SiO_2$ ohne Belang sei, ob sie Kali oder Natron enthalten.

Gläser von dieser Zusammenstellung gehören bereits zu den harten Sorten und werden von den Glasindustriellen als sehr gute bezeichnet.

Man wird annehmen dürfen, dass auch bei Gläsern, welche noch mehr Kalk enthalten, es ohne erheblichen Einfluss sei, ob Kali oder Natron in ihnen vorhanden ist. Versuche haben wir darüber jedoch nicht angestellt, da die Empfindlichkeit unserer Methode zur Untersuchung noch härterer Gläser nicht ausgereicht hätte.

In der vorstehenden Tabelle ist das Verhältniss des in Lösung gegangenen Alkalis zur Kieselsäure bemerkenswerth. Während die Lösung der Wassergläser auf 6 Mol. Kieselsäure etwa 2 Mol. Alkali enthält, steigt das Alkali gegenüber der Kieselsäure, je mehr Kalk dem Glase zugefügt und je mehr Alkali ihm entzogen wird, um in der Natronreihe bei dem Glase von der Formel $1^1/_2\,Na_2O$, $^1/_2\,CaO$, $6\,SiO_2$ und in der Kalireihe bei demjenigen von der Formel $1^1/_4\,K_2O$, $^3/_4\,CaO$, $6\,SiO_2$ ein Maximum zu erreichen. Bei diesen Gläsern gingen nämlich auf 6 Mol. Kieselsäure 24.6 beziehentlich 18.9 Mol. Alkali in Lösung. Diese Thatsachen werden nur durch die Annahme verständlich, dass der hinzugefügte Kalk einen sehr erheblichen Theil der Kieselsäure gebunden hält. Wird nun aber in den Gläsern mit dem Ersatz des Alkalis durch Kalk fortgefahren, so tritt in der Lösung wieder eine sichtbare Verminderung des Alkalis gegenüber der Kieselsäure ein; so enthielt beispielsweise die Lösung des besten untersuchten Natronglases auf 6 Mol. Kieselsäure, 7.6 Mol. Alkali. Es geht daraus hervor, dass nicht nur die Kieselsäure, sondern auch das Alkali von dem Kalk gebunden wird. Mithin sind in guten Gläsern Doppelverbindungen von Alkali- und Kalksilicaten wirksam, wie man es auch gewöhnlich annimmt.

IV. Die Glassorten des Handels.

Der praktische Werth der im vorstehenden Abschnitte gewonnenen Resultate ist insofern ein beschränkter, als die dort besprochenen Glasflüsse nicht mit den Glassorten des Handels übereinstimmen.

Wir fühlten jedoch ein Bedürfniss, zu wissen, inwieweit sich die verschiedenen Glastypen betreffs ihrer Löslichkeit in Wasser von einander unterscheiden.

Vergleichende Bestimmungen der Löslichkeit verschiedener Glassorten sind häufig ausgeführt worden; so von Emmerling[1]), von Kreusler und Henzold[2]), von Rieth[3]), von Schwarz[4]) und von Schott[5]). Gewöhnlich beschränkte sich die Zahl der untersuchten Glassorten auf diejenigen, welche mit der Pfeife bearbeitet werden konnten, da entweder Kolben oder cylindrische Röhren zu den Versuchen dienten. Die Bestimmungen wurden dann meist auf die Oberflächeneinheit bezogen. Wenn, wie bei den Versuchen von Rieth und von Schwarz gepulvertes Glas zur Anwendung gelangte, konnten zwar alle Glassorten geprüft werden, allein es fehlte die zur Vergleichung nöthige Controlle der Oberfläche.

Bei der von uns im vorigen Abschnitte beschriebenen Methode war man ebenfalls von der Form des Glases unabhängig; die jedesmalige Controlle der wirkenden Oberfläche erlaubte aber eine annähernd genaue Vergleichung der verschiedenen Gläser. Wir waren bemüht, die Versuche auf möglichst verschiedenartige Glastypen auszudehnen.

Die in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Resultate, welche nicht ohne Mühe gewonnen worden sind, können als annähernd richtig gelten.

Da die aufgeführten Werthe von zwei unabhängigen Beobachtern ermittelt wurden (in der Tabelle bedeutet M: Mylius, F: Foerster) so war hier vollauf Gelegenheit, sich über die Zuverlässigkeit der Methode ein Urtheil zu bilden. Bei den kleinen Mengen der zu bestimmenden Substanzen war übrigens nur eine mässige Uebereinstimmung der beiderseitigen Beobachtungen zu erwarten[6]). Der Tafel über die Löslichkeit der Gläser ist eine zweite beigefügt, aus welcher die Zusammensetzung der untersuchten Gläser zu ersehen ist.

---

[1]) Emmerling, Ann. Chem. Pharm. 150, 257.

[2]) Kreusler und Henzold, diese Berichte XVII, 34.

[3]) Rieth, Zeitschr. f. Vermessungswesen XVI, 297.

[4]) Schwarz, Verhandl. d. Vereins z. Beförd. d. Gewerbfl. 1887, 204.

[5]) Schott, Zeitschr. f. Instrumentenkunde IX, 86.

[6]) E. Pfeiffer (Wiedemann's Ann. 31, 836) hat auf die Möglichkeit hingewiesen, die Löslichkeit verschiedener Glassorten aus dem elektrischen Leitungsvermögen damit in Berührung befindlichen Wassers zu erschliessen. Wir glauben nicht, dass diese Methode zu praktisch brauchbaren Werthen führen würde, weil die Oberfläche von Glasröhren zu leicht veränderlich ist.

Löslichkeit verschiedener Glassorten [1]).

No.	Glassorten		Specifisches Gewicht	Angewandte Menge	Zahl der Körner in 1 ccm	Summe des Gelösten in mg	Kieselsäure in mg	Kali in mg	Natron in mg	Alkalisauerstoff in mg
1	Gelbes, alkalireiches Glas . . .	M.	2.514	19.451	—	249	80.0	60.0	95.0	34.6
	» » » . . .	F.	»	»	7489	249.5	89.4	58.0	102.1	36.52
2	Schlechtes Thüringer Glas . . .	F.	2.472	19.125	7497	91.4	14.3	18.1	59.0	18.4
3	Glas v. Tittel & Co. in Geiersthal	M.	2.495	19.304	7601	30.4	8.7	7.8	13.9	4.92
	» » » » » » »	F.	»	»	7565	25.3	5.2	5.24	14.9	4.73
4	Flaschengl. v. Schilling in Gehlberg	M.	2.466	19.079	7456	13.0	6.3	1.64	5.14	1.60
	» » » » »	F.	»	»	7666	10.4	4.3	1.76	4.39	1.43
5	Böhmisches Glas von Kavalier .	M.	2.387	18.468	7686	10.1	5.6	4.54	—	0.77
	» » » » .	F.	»	»	7562	11.5	5.5	6.0	—	0.9
6	Rheinisches Fensterglas	M.	2.451	18.963	7500	8.4	4.1	—	4.35	1.12
	» »	F.	»	»	7612	9.4	4.5	—	4.37	1.26
7	Bleikrystallglas aus Ehrenfeld. .	M.	3.043	23.543	7525	8.5	2.1	6.4	—	1.09
	» » » . .	F.	»	»	7572	9.44	1.8	7.64	—	1.29
8	Grünes Flaschenglas aus Charlottenburg	M.	2.606	20.162	7200	6.5	3.7	—	2.76	0.71
	Grünes Flaschenglas aus Charlottenburg	F.	»	»	7657	5.5	2.8	—	2.70	0.70
9	Thermometerglas 16^{III} aus Jena	M.	2.585	20.000	7706	6.4	3.4	—	3.03	0.78
	» » » »	F.	»	»	7330	5.4	2.0	—	3.39	0.87
10	Bleiglas No. 483 aus Jena . . .	M.	3.596	27.814	—	3.3	1.9	1.4	Spur	0.24
	» » » » » . . .	F.	»	»	7156	3.3	1.1	2.2	—	0.37
11	Bleisilicat	M.	6.336	49.021	—	0.6	0.6	—	—	—

[1]) Dem Glastechnischen Laboratorium zu Jena sind wir für die freundliche Ueberlassung zahlreicher Proben von Glas zu bestem Danke verpflichtet.

Procentische Zusammensetzung der Gläser.

Glassorten	SiO_2	Al_2O_3 / Fe_2O_3	MnO	ZnO	PbO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	As_2O_3	B_2O_3	S	Summe
Gelbes alkalireiches Glas	60.49	1.77	3.90	—	—	5.42	0.05	13.25	15.41	—	—	0.22	100.51
Schlechtes Thüringer Glas	69.92	2.95	0.40	—	—	3.75	0.08	6.6	16.5	—	—	—	100.20
Glas von Tittel & Co.	71.5	0.4	0.2	—	—	6.7	0.2	7.1	14.3	—	—	—	100.4
Flaschenglas aus Gehlberg	75.2	0.7	—	—	—	8.3	Spur	4.2	11.9	—	—	—	100.3
Böhmisches Glas von Kavalier	78.3	0.5	—	—	—	6.8	—	13.3	1.4	—	—	—	100.3
Rheinisches Fensterglas	71.2	1.6	—	—	—	13.4	—	—	13.5	—	—	—	99.7
Bleikrystallglas aus Ehrenfeld	56.0	—	—	—	31.2	—	0.06	12.1	0.6	—	—	—	99.96
Grünes Flaschenglas	63.5	4.9	2.9	—	—	14.0	3.9	1.3	9.5	—	—	—	100.0
Thermometerglas 16^{III} aus Jena	67.5	2.5	—	7.0	—	7.0	—	—	14.0	—	2.0	—	100.0
Bleiglas No. 484 aus Jena	44.75	0.5	0.05	—	47.0	—	—	7.3	0.2	0.2	—	—	100.0
Bleisilikat	21.7	—	—	—	78.3	—	—	Spur		—	—	—	100.0

In der vorstehenden Tabelle sind die untersuchten Glassorten nach ihrer Löslichkeit durch heisses Wasser geordnet, d. h. nach dem Gewichtsverlust, welchen sie bei der 5stündigen Behandlung damit erleiden. Diese Gewichtsverluste schwanken bei den untersuchten Glassorten zwischen 0.6 und 250 Milligrammen, sind also ausserordentlich verschieden.

Den Anfang der Reihe bilden die alkalireichen Sorten »Thüringer Glas«, von welchen das in Gehlberg hergestellte Fabrikat einen sehr guten Ruf geniesst. Während auch das Glas von Tittel & Co. für Glasbläserversuche noch als brauchbar gelten kann, sind die ersten Glieder der Reihe zu diesem Zwecke nicht mehr verwendbar. Es würde ein grosser Gewinn sein, wenn derartige Gläser aus dem Handel verschwinden würden; einstweilen ist dies aber noch nicht der Fall. Das Glas No. 2 wird von Berliner Firmen in Gestalt von Röhren zum Laboratoriumsgebrauch abgegeben, obwohl es nicht dazu verwendbar ist. Seine schlechte Beschaffenheit ergiebt sich schon daraus, dass es nach kurzer Zeit mit einer Schicht von krystallisirtem kohlensauren Natron bedeckt ist. Das Glas No. 1 war durch Schwefelalkali gelb gefärbt. Die Glasröhren wurden in stark verwittertem Zustande von einem hiesigen Glasbläser entnommen, welcher sie als unbrauchbar bei Seite gestellt hatte. Abgesehen von anhaftenden Carbonaten und Sulfaten bestand hier das Produkt der Verwitterung in einer $^1/_{50}$ mm dicken Oberflächenschicht, welche spiegelnd und zunächst nicht erkennbar war, jedoch beim leichten Erwärmen des Rohrs und schon beim Liegen über Schwefelsäure in feinen Schuppen abblätterte. Diese Rinde enthielt neben den sonstigen Bestandtheilen des Glases noch 8 pCt. Wasser und 0.03 pCt. Kohlensäure.

Das sonst als so widerstandsfähig geltende böhmische Kaliglas steht in der Reihe ziemlich weit oben, noch vor dem besseren Flaschen- und Fensterglase.

Das Thermometerglas aus Jena, welches einen hohen Grad von Widerstandsfähigkeit gegen heisses Wasser besitzt, enthält neben Kalk noch Zink. Gegen Säuren verhält es sich ebenso günstig wie gegen Wasser; durch Alkalien wird es aber viel leichter angegriffen, indem Zinkoxyd in Lösung geht.

Die geringste Angreifbarkeit unter den bekannteren Glassorten ergiebt sich aus obiger Tabelle für die bleihaltigen Flintgläser. Dies Resultat erscheint insofern bemerkenswerth, als die Flintgläser in dem Rufe leichter Zersetzbarkeit stehen. In der That sind dieselben auch zu chemischem Gebrauche untauglich, da sie sowohl durch Alkalien als auch durch Säuren zersetzt werden und zwar um so energischer, je reicher sie an Blei sind. Das reine Bleisilicat wird im gepulverten Zustande schon beim Uebergiessen mit verdünnter Salzsäure oder

Essigsäure unter starker Wärmeentwicklung in seine Bestandtheile zerlegt. Die geringe Angreifbarkeit durch Wasser erklärt sich aber in natürlicher Weise aus dem Mangel an löslichen Bestandtheilen.

In der Tabelle finden sich sowohl Natron- als Kaligläser, und namentlich die am Anfange stehenden schlechten Glassorten sind stark kalihaltig, während Fensterglas, grünes Flaschenglas und Thermometerglas nur Natron enthalten. In Thüringen, wo man in den Hütten noch häufig auf Holzfeuerung angewiesen ist, pflegt man Kali neben Natron zu benutzen, um eine niedrigere Schmelztemperatur der Glasmasse zu erzielen. Es soll beiläufig daran erinnert werden, dass derartige Gläser, wegen ihrer grossen thermischen Nachwirkungen, zur Herstellung von Thermometern unbrauchbar sind.

Die oben aufgestellte Zahlenreihe drückt die relative Angreifbarkeit der Gläser bei 5 stündiger Behandlung mit heissem Wasser aus. Man darf aber nicht voraussetzen, dass dieselbe Reihe auch für den Angriff des kalten Wassers gilt. Das Glas giebt an kaltes Wasser so wenig lösliche Stoffe ab, dass eine Prüfung in der oben besprochenen Weise für kaltes Wasser unausführbar erscheint. Man ist hier auf qualitative Reactionen beschränkt. Die Stärke des ersten Angriffs lässt sich ungefähr aus den Färbungen beurtheilen, welche bei der Prüfung mit Hülfe von ätherischer Eosinlösung erhalten werden[1]). Die so erhaltene Scala entspricht nicht völlig der für heisses Wasser aufgestellten Reihe. Es zeigt sich z. B. bei der Prüfung, dass das böhmische Glas von Kavalier weniger gefärbt also von kaltem Wasser weniger leicht angegriffen wird als das Thermometerglas aus Jena, obwohl das letztere sich gegen heisses Wasser günstiger verhält. Dieser Umstand ist in der Verschiedenheit der Glastypen begründet. Während das Thermometerglas einen hohen Gehalt an Kalk und an Zinkoxyd besitzt, durch deren Einfluss das Natron gebunden gehalten wird, enthält das böhmische Glas relativ wenig Kalk, dafür aber umsomehr Kieselsäure. Es besitzt dadurch gewissermaassen den Charakter des Wasserglases, welches sich beim ersten Angriff des kalten Wassers fast unlöslich zeigt, dem heissen Wasser aber wenig Widerstand entgegensetzt.

Wie am Anfange der Mittheilung auseinandergesetzt wurde, besteht der erste Angriff kalten Wassers auf Glas wesentlich in der Bildung von Alkali, welches nach und nach, besonders in höherer Temperatur, die Auflösung der Kieselsäure bedingt. Von der Angreifbarkeit der oben genannten Glassorten durch kaltes Wasser würde man daher eine ungefähr richtige Vorstellung gewinnen, wenn man die Gläser nicht nach der Gesammtsumme des Gelösten, sondern nach der Menge der in Lösung gegangenen Alkalien ordnet, welche

[1]) F. Mylius, diese Berichte XXII, 310.

man zweckmäfsig in derselben Einheit, durch die Mengen des in ihnen enthaltenen Sauerstoffes, ausdrückt. Dann gewinnt man die folgende Tabelle:

No.	Glassorte	Sauerstoff der Alkalien in mg	Auf 1 Mol. SiO_2 kommen im Mittel Moleküle Alkali
1.	Gelbes alkalireiches Glas .	34.6—36.5	1.5
2.	Schlechtes Thüringer Glas .	18.4	4.8
3.	Glas von Tittel & Co. . .	4.73—4.92	2.7
4.	Flaschenglas aus Gehlberg .	1.43—1.60	1.1
5.	Rheinisches Fensterglas . .	1.12—1.26	1
6.	Bleikrystallglas	1.09—1.29	2.3
7.	Thermometerglas	0.78—0.88	1.2
8.	Böhmisches Glas von Kavalier	0.77—0.9	0.6
9.	Grünes Flaschenglas . . .	0.7	0.9
10.	Bleiglas No. 483 (Jena) . .	0.24—0.37	—
11.	Bleisilicat	—	—

Die beigefügten Zahlen drücken das moleculare Verhältniss des in der Lösung befindlichen Alkalis zur Kieselsäure aus. Wie zu erwarten war, ist das Verhältniss bei den verschiedenen Glassorten sehr schwankend, je nach der grösseren oder geringeren Festigkeit, mit welcher die Bestandtheile des Glases zusammengehalten werden. Man ersieht aus diesen Zahlen, dass die durch heisses Wasser bewirkte Lösung fast aller Glassorten mehr Alkali im Verhältniss zur Kieselsäure enthält als der Verbindung Na_2O, SiO_2 entsprechen würde. Als besonders schlecht tritt hier wieder das Glas No. 2 hervor, von dem auf 1 Mol. Kieselsäure über 4 Mol. Alkali in Lösung gegangen sind. Dieses Glas entspricht in seiner Zusammensetzung etwa denjenigen der oben beschriebenen Glasflüsse, in deren wässerigem Auszuge sich das Maximum von Alkali vorfand.

Die untersuchten Glassorten bestehen aus Kalk-, Zink- und Bleigläsern. Es hat sich gezeigt, dass der wässrige Auszug derselben ausser den Alkalien und der Kieselsäure auch Kalk, Zink oder Blei enthält, jedoch nur in Spuren, sodass eine Bestimmung dieser Metalle in der Lösung nicht ausführbar war. Der Kalk ist in der Lösung sicherlich als Hydrat vorhanden. Da Bleioxyd und Zinkoxyd in Wasser unlöslich sind, so ist anzunehmen, dass dieselben hier mit Hülfe der freien Alkalien in Lösung übergeführt werden. Analog den Kalkgläsern verhalten sich auch die Barytgläser, aus welchen bei der Behandlung mit Wasser Barythydrat in Lösung geht.

Es ist früher einmal der Satz ausgesprochen worden, dass die Bestandtheile des Glases bei der Einwirkung des Wassers in demselben Verhältniss in Lösung gehen, in welchem sie im Glase selbst enthalten sind. Durch manche früheren Beobachtungen ist die Unrichtigkeit dieser Auffassung bereits widerlegt worden. In demselben Sinne lassen die in der vorliegenden Mittheilung beschriebenen Versuche keinen Zweifel darüber, dass die Einwirkung von Wasser auf Glas eine chemische Wechselwirkung beider darstellt, welche bewirkt, dass je nach den äusseren Bedingungen die Zusammensetzung der in der Lösung befindlichen Bestandtheile nicht allein sich mannichfach ändert, sondern auch von der des ursprünglichen Materials wesentlich verschieden ist.

Die Ergebnisse unserer Untersuchung [1]) lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen, welche zum Theil schon früher bekannte Thatsachen bestätigen:

1. Wasserglas zersetzt sich mit Wasser in freies Alkali und Kieselsäure, von welcher ein Theil je nach Zeit, Concentration und Temperatur durch das Alkali hydratisirt und dadurch gelöst wird.

2. Die Kaligläser sind bei Weitem löslicher als die Natrongläser, die Unterschiede verschwinden aber in dem Maasse, als die Gläser reicher an Kalk werden.

3. Natron und Kali werden im Glase sowohl durch die Kieselsäure wie durch den Kalk gebunden. Die Widerstandsfähigkeit von Glas gegen Wasser wird durch das Vorhandensein von Doppelsilikaten von Kalk und Natron oder Kali bedingt.

4. In heissem Wasser sind von allen bekannten Glassorten die bleihaltigen Flintgläser am wenigsten löslich.

5. Die relative Angreifbarkeit der Gläser durch heisses Wasser ist von derjenigen durch kaltes Wasser verschieden.

Charlottenburg, im April 1889.

Chemisches Laboratorium der physik. techn. Reichsanstalt.

---

[1]) Vergl. die amtlichen Mittheilungen in der Zeitschrift für Instrumentenkunde XIII, 267 und IX, 117.

227. Ludwig Knorr: Zur Kenntniss des Morphins.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 3. Mai.)

Ueber die Spaltungsproducte des Methylmorphimethins.

In meiner früheren Mittheilung [1]) habe ich gezeigt, dass aus dem Methylmorphimethin Dimethylamin, aus dem Methylmorphimethinmethylhydroxyd Trimethylamin abgespalten werden kann.

Ich zog aus diesen Resultaten den Schluss, dass von den drei Kohlenstoffatomen, welche ausserhalb des Phenanthrenkernes im Morphin anzunehmen sind, eines als Methyl an den Stickstoff des Morphins gebunden ist, dass das Morphin demnach sehr wahrscheinlich, entgegen der bisherigen Annahme, keinen Pyridinring enthält.

Das nähere Studium der Spaltungsproducte des Methylmorphimethins durch Essigsäureanhydrid hat mich inzwischen zu Beobachtungen geführt, welche geeignet sind, auch die Bindungsverhältnisse der zwei letzten noch räthselhaften Kohlenstoffatome und des indifferenten dritten Sauerstoffatomes im Morphin aufzuklären.

Ich habe bereis in der ersten Mittheilung flüchtig erwähnt, dass ausser dem Dimethylamin noch drei andere Verbindungen in der bei der Behandlung des Methylmorphimethins mit Essigsäureanhydrid resultirenden Masse beobachtet werden konnten. Es sind das:

1. das Acetylmethyldioxyphenanthren vom Schmelzpunkt 131°, das schon v. Gerichten und O. Fischer beschrieben haben;

2. eine ölige Base, die nicht zum Erstarren gebracht, aber in Form ihres krystallisirenden Jodmethylates analysirt werden konnte.

Der Schmelzpunkt dieses Jodmethylates stimmt zwar nicht mit dem des Methylmorphimethinjodmethylates und dem des Acetylmethylmorphimethinjodmethylates überein, die analytischen Zahlen zeigen jedoch mit Sicherheit, dass die Base dem Methylmorphimethin jedenfalls sehr nahe steht und wahrscheinlich ein unreines Methylmorphimethin darstellt, das der Zersetzung durch das Essigsäureanhydrid entgangen ist.

	Gefunden	Ber. für Methylmorphimethinjodmethylat $C_{20}H_{26}NO_3J$	Ber. für Acetylmethylmorphimethinjodmethylat $C_{22}H_{28}NO_4J$
C	52.6	52.7	53.1 pCt.
H	5.8	5.7	5.6 »
N	3.1	3.1	2.8 »

[1]) Diese Berichte XXII, 181.

3. Aus dem Reactionsgemisch lässt sich endlich ein stickstoffhaltiges Spaltungsproduct des Methylmorphimethins isoliren, das für die Frage nach der Constitution des Morphins von der allergrössten Wichtigkeit ist. Es ist dies das β-Oxyäthyldimethylamin[1]):

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH_2N(CH_3)_2\,, \end{array}$$

ein Zwischenglied zwischen Oxäthylamin und Cholin, das bereits von Ladenburg[2]) nach der Wurtz'schen Methode durch Einwirkung von Chlorhydrin auf Dimethylamin gewonnen und unter dem Namen Dimethyläthylalkin beschrieben ist.

Gewinnung des Oxyäthyldimethylamins aus dem Methylmorphimethin.

Nach vielen Versuchen blieb ich bei dem folgenden Verfahren stehen.

Methylmorphimethin wird mit der achtfachen Menge Essigsäureanhydrid 3—4 Tage lang auf 160—190° erhitzt. Aus der Reactionsmasse destillirt man das Essigsäureanhydrid ab, bis das Thermometer höchstens 150° zeigt, fügt nochmals Essigsäureanhydrid zu und destillirt abermals in derselben Weise ab. Das Oxyäthyldimethylamin geht dabei fast vollständig in Form des Acetylderivates mit dem Essigsäureanhydrid über. Die rückständige Masse giesst man in verdünnte Salzsäure ein, schüttelt kräftig durch und sammelt die ausgeschiedenen Flocken in Aether. Der Aether hinterlässt das Acetylmethyldioxyphenanthren als krystallinisch erstarrende Masse, die zweckmässig aus Alkohol umkrystallisirt wird. Aus der salzsauren Mutterlauge des Phenanthrenkörpers scheidet Natronlauge die ölige Base aus, die der Zersetzung durch das Essigsäureanhydrid entgangen ist. Das abdestillirte Essigsäureanhydrid wird in kochendem Wasser gelöst und die Lösung mit überschüssiger Salzsäure auf dem Wasserbade eingedampft. Es bleibt salzsaures Oyäthyldimethylamin gemengt mit wenig salzsaurem Dimethylamin zurück.

Bei einem quantitativ durchgeführten Versuche wurden aus 10 g Methylmorphimethin, das 72 Stunden mit Essigsäureanhydrid auf 160—190° erhitzt worden war, 6 g Base zurückgewonnen.

---

[1]) In der vorigen Mittheilung habe ich bereits ein öliges Product erwähnt, das damals auf ziemlich complicirte Weise aus dem Methylmorphimethin abgespalten worden war. Dasselbe ging zwischen ca. 100—186° über (in der früheren Mittheilung steht in Folge eines Druckfehlers 160—186°) und enthielt, wie die nähere Untersuchung ergab, als Hauptbestandtheil das Acetylderivat des β-Oxyäthyldimethylamins.

[2]) Diese Berichte XIV, 2408.

Aus den übrigen 4 g hatten sich 3.2 g Acetylmethyldioxyphenanthren und 1.5 g salzsaures Oxyäthyldimethylamin gebildet, d. i. für beide Körper ca. 90 pCt. der theoretischen Menge.

Es geht daraus hervor, dass die Spaltung des zunächst gebildeten Acetylmethylmorphimethins[1]) in Acetylmethyldioxyphenanthren und Oxyäthyldimethylamin[2]) sich glatt nach der Gleichung:

$$C_{21}H_{25}NO_4 = C_{17}H_{14}O_2 + C_4H_{11}NO$$

vollzieht.

Oxyäthyldimethylamin.

Zur Gewinnung der freien Base wurde das Hydrochlorat in wenig Wasser gelöst und mit festem Aetzkali zerlegt. Das abgeschiedene Oel wurde abgehoben oder mit Aether gesammelt und über Baryumoxyd getrocknet und destillirt. Es ging zwischen 128—130° vollständig über und zeigte alle Eigenschaften des zum Vergleich dargestellten Dimethyläthylalkins von Ladenburg.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_4H_{11}NO$	Gefunden von Ladenburg
C	53.01	53.93	51.66 pCt.
H	12.22	12.36	12.18 »
N	15.5	15.72	15.79 »

Das Ergebniss der Analyse zeigt, dass auch die über Baryumoxyd getrocknete Base noch etwas Wasser hartnäckig zurückhält. Auch Ladenburg ist es nicht gelungen, das Dimethyläthylalkin wasserfrei zu gewinnen.

Das Goldsalz des Oxyäthyldimethylamins gleicht vollständig demjenigen der Ladenburg'schen Base.

Es krystallisirt aus Wasser in langen dünnen Prismen und besitzt die Zusammensetzung $C_4H_{11}NO . HCl . AuCl_3$.

	Gefunden	Berechnet
Au	46.1	45.9 pCt.
C	11.2	11.2 »
H	2.8	2.8 »

Das Acetyloxyäthyldimethylamin fällt in Form des salzsauren Salzes aus, wenn zur ätherischen Lösung der Base Acetylchlorid gefügt wird.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{14}NO_2Cl$
Cl	21.8	21.2 pCt.

---

[1]) Das Methylmorphimethin wird durch Essigsäureanhydrid schon bei 100° in das bereits von Hesse beschriebene Acetylderivat verwandelt.

[2]) Selbstverständlich wird das Oxyäthyldimethylamin bei dieser Haltung zunächst ebenfalls in Form des Essigesters erhalten, der dann beim Eindampfen mit Salzsäure Verseifung erleidet.

Das Aurat der acetylirten Base krystallisirt aus Wasser in schimmernden Blättchen und gleicht vollständig dem zum Vergleich aus Ladenburg's Base dargestellten Salz.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{14}NO_2Cl . AuCl_3$
Au	41.63	41.78 pCt.

Bei der hohen Bedeutung, welche der Gewinnung des Oxyäthyldimethylamins aus dem Methylmorphimethin für die Constitutionsfrage des Morphins zukommt, habe ich die Base schliesslich durch Einwirkung von Jodmethyl in das Cholin übergeführt, um ihre Identität mit dem Dimethyläthylalkin ausser Zweifel zu stellen.

Jodwasserstoffsaures Cholin aus dem Oxyäthyldimethylamin.

Jodmethyl wirkt auf die Base äusserst heftig ein. Es empfiehlt sich daher die Componenten in absolut ätherischer Lösung auf einander wirken zu lassen.

Beim Vermischen der ätherischen Lösungen tritt sofort ölige Trübung ein und beim Umschütteln krystallisirt innerhalb weniger Minuten das Jodhydrat des Cholins in schneeweissen Krystallflocken vollständig aus.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_{14}NOJ$
J	55.1	55.0 pCt.

Das Jodhydrat wurde in das Hydrochlorat und dieses in das charakteristische Aurat verwandelt. Dasselbe krystallisirt aus Wasser in an beiden Enden zugespitzten Nadeln und gleicht vollständig dem von v. Baeyer[1]) beschriebenen und zum Vergleich dargestellten Cholinaurat.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_{14}NOCl . AuCl_3$
Au	44.23	44.42 pCt.
C	13.71	13.56 »
H	3.26	3.16 »

Somit steht das Cholin, das im organischen Reiche eine so wichtige und mannigfaltige Rolle spielt auch zum Morphin in naher Beziehung.

Die genaue Beschreibung der im vorhergehenden niedergelegten Beobachtungen, sowie der Erfahrungen, welche ich bei der Darstellung des Methylmorphimethins und seiner Derivate in grösserem Maassstabe gesammelt habe und alles übrige experimentelle Material, das nicht direct in den Rahmen dieser kurzen Mittheilung gehört, werde ich in den Annalen nachfolgen lassen. Indessen möchte ich es nicht unterlassen, jetzt schon die Bedeutung der beschriebenen Thatsachen für die Constitutionsfrage des Morphins hervorzuheben, da auch von anderer Seite[2]) über das Morphin gearbeitet wird.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 142, 322.

[2]) Skraup und Wiegmann: »Ueber das Morphin«, Monatshefte für Chemie X, 101.

Constitution des Morphins.

Aus dem jetzt vorliegenden thatsächlichen Materiale scheinen mir zur Aufstellung einer rationellen Formel für das Morphin folgende Punkte als besonders wichtig hervorzuheben:

1. Das Morphin ist eine tertiäre Base.

2. Das Morphin enthält ein Methyl an Stickstoff gebunden.

3. Im Methylmorphimethin sind zwei Methyle am Stickstoff gebunden. Man kann sich daher die Umwandlung des Codeïns in das Methylmorphimethin nur so vorstellen, dass dabei ein ringförmiger Complex, der den Morphinstickstoff als Glied enthält, geöffnet wird.

4. In Uebereinstimmung damit steht die Thatsache, dass unter gleichen Umständen das Methylmorphimethin zwei Bromatome mehr zu addiren[1]) vermag als das Codeïn.

5. Das Morphin enthält einen Phenanthrenkern, der bei dem hohen Wasserstoffgehalt des Morphins theilweise reducirt sein muss.

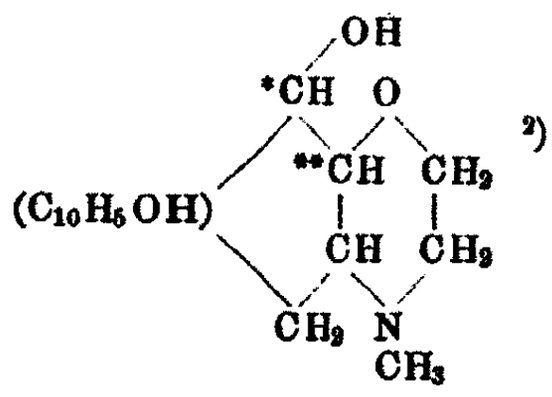
6. Das Methylmorphimethin wird durch Essigsäureanhydrid glatt in das β-Oxyäthyldimethylamin und ein Phenanthrenderivat zerlegt.

Die Bindung beider Complexe muss eine ätherartige sein. Sie kann nur durch das Sauerstoffatom des Oxyäthyldimethylamins vermittelt werden.

7. Das Morphin enthält ein Phenolhydroxyl, ein Alkoholhydroxyl und ein indifferentes, also wahrscheinlich ätherartig gebundenes Sauerstoffatom.

8. Das Alkoholhydroxyl des Morphins behält seinen Charakter im Methylmorphimethin bei und erscheint erst als Phenolhydroxyl nach der Spaltung des Methylmorphimethins in dem Acetylmethyldioxyphenanthren.

Combinirt man dieses Material, so erscheint wohl folgende Formel als der einfachste Ausdruck der bis jetzt bekannten Thatsachen:



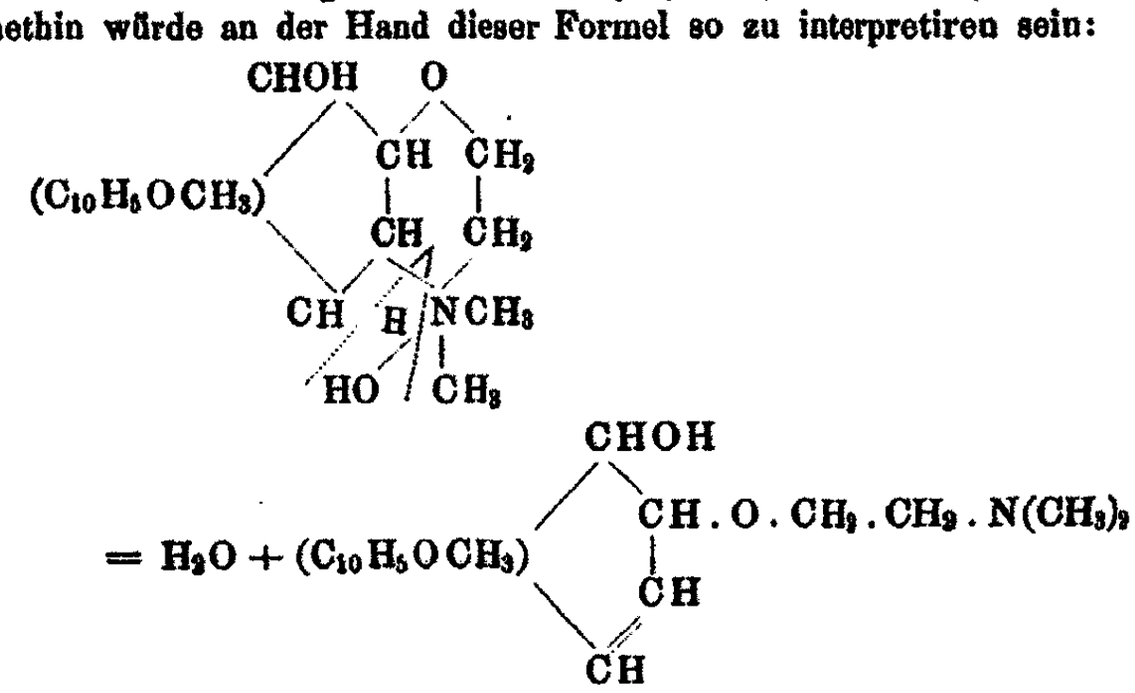
[2])

[1]) Die bezüglichen Versuche werde ich später an geeigneter Stelle beschreiben.

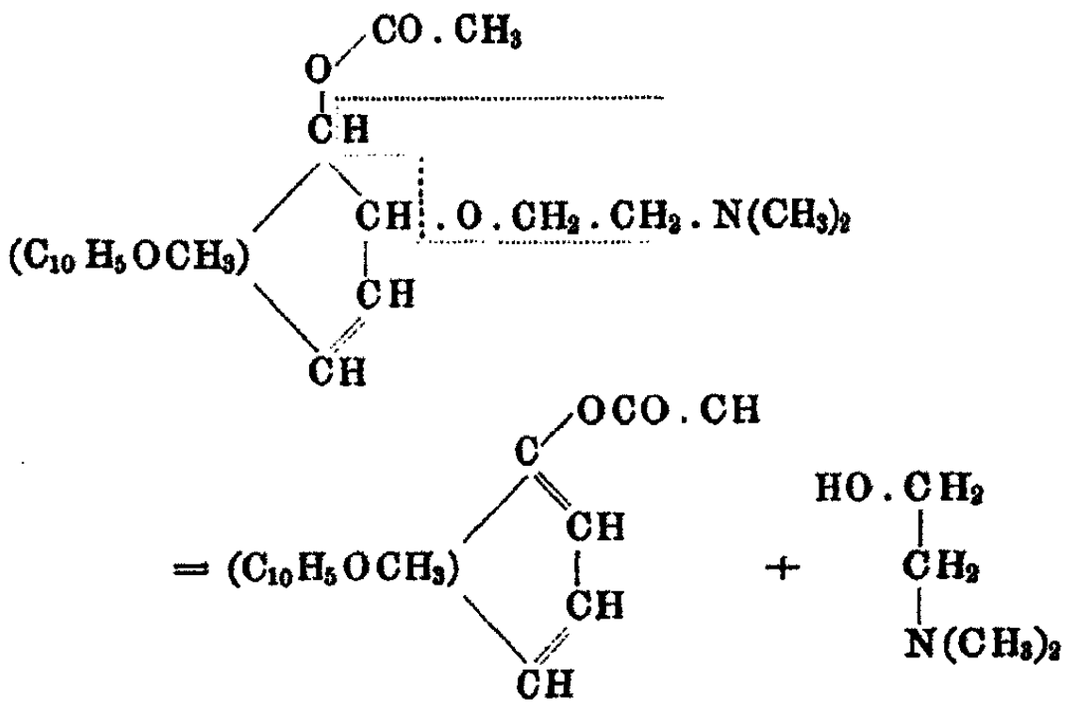
[2]) Es bleibt unentschieden, ob das Alkoholhydroxyl an den mit * oder an den mit ** bezeichneten Kohlenstoff gebunden ist.

Um dieselbe definitiv festzustellen und vollständig aufzulösen[1]), bleibt freilich noch manche Frage experimentell zu erledigen.

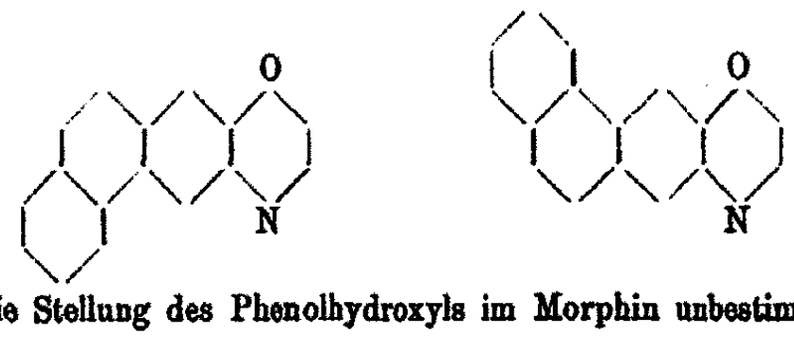
Die Umwandlung des Codeïnmethylhydroxyds in Methylmorphimethin würde an der Hand dieser Formel so zu interpretiren sein:



und die Spaltung des Acetylmethylmorphimethins in Acetylmethyldioxyphenanthren und Oxyäthyldimethylamin würde sich in folgender Weise einfach erklären:



[1]) Diese Formel entscheidet nicht zwischen den beiden isomeren Kernen

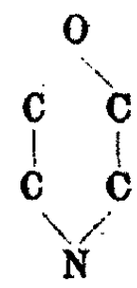


und lässt die Stellung des Phenolhydroxyls im Morphin unbestimmt.

Die eingehende Discussion dieser Formeln verschiebe ich bis weiteres experimentelles Material zu Gebote stehen wird.

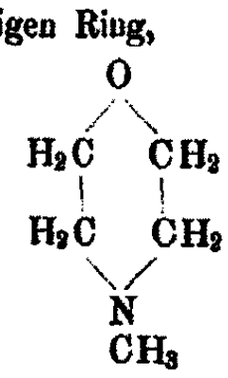
Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung regen nach mancher Richtung hin zu weiteren Versuchen an.

Zunächst erscheint es mir von höchstem Interesse festzustellen, welcher Atomcomplex im Morphin der Träger seiner physiologischen Wirkung ist und ich betrachte es als meine nächste Aufgabe, die verschiedensten Derivate des Oxazinringes[1]),



darzustellen und auf ihre physiologische Wirkung prüfen zu lassen.

Einen einfachen derartigen Ring,



gewonnen aus Methylamin und Chlorhydrin, glaube ich bereits in Händen zu haben.

Complicirtere Glieder dieser Reihe hoffe ich aus den Orthoamidophenolen verschiedener aromatischer Kerne zu gewinnen.

Ich richte an die Fachgenossen die Bitte, mir das Studium dieser Oxazinringe für die nächste Zeit zu überlassen. Auch das Studium des Morphins, insbesondere das des Methylmorphimethins und der von v. Gerichten aus dem Morphin gewonnenen Phenanthrenkörper werde ich weiter führen.

Hrn. Dr. Laubmann sage ich für seine werthvolle Unterstützung meinen besten Dank.

Würzburg, im April 1889.

---

[1]) Die einzigen bis jetzt bekannten Vertreter dieser Reihe sind das Phenazoxin Bernthsen's (diese Berichte XX, 942) und die als »Oxazine« bezeichneten Farbstoffe, welche sich von dem Phenazoxin als Muttersubstanz ableiten.

228. Edmund Knecht und J. R. Appleyard: Zur Theorie des Färbens.

(Eingegangen am 17. April.)

In einer vorläufigen Mittheilung [1]) beschrieb der Eine von uns das von ihm zuerst beobachtete Verhalten der sauren substantiven Theerfarben gegen eine Auflösung von Wolle in Schwefelsäure, wobei dieselben alle als intensiv gefärbte Farblacke niedergeschlagen werden. Inzwischen sind die Resultate von Breinl in einer im December letzten Jahres erschienenen, äusserst interessanten Veröffentlichung [2]) bestätigt worden.

Durch sorgfältiges Neutralisiren der schwefelsauren Lösung hatte der Eine von uns eine kleine Menge einer braunen, amorphen Substanz erhalten, welche, wieder in Säure aufgelöst, der ursprünglichen Lösung ähnliche Eigenschaften besass, und sprach damals die Hoffnung aus, über deren Zusammensetzung bald weiter berichten zu können. Es ist uns indessen nicht gelungen, diesen Körper zu reinigen; beim Stehen an der Luft scheint sich derselbe zu verändern, denn er verliert theilweise seine Löslichkeit in Alkalien. Ueberdies war die Ausbeute so klein (weniger als 1 pCt. der angewandten Wolle), dass wir uns nach einer besseren Methode umsehen mussten, um die vermuthliche lackbildende Substanz zu isoliren.

Durch Auflösen von Wolle in Alkalien und nachheriges Ansäuern erhält man eine Lösung, die Eigenschaften besitzt, welche mit denen der zuerst erhaltenen schwefelsauren Lösung fast identisch sind. Daraus ist von Champion [3]) ein Körper isolirt worden, den er mit dem Namen »Lanuginsäure« bezeichnete. Seit der ersten Veröffentlichung scheint der Körper nicht näher untersucht worden zu sein. Es stellte sich nun heraus, dass die charakteristische Eigenschaft unserer Lösungen, Farbstoffe zu fällen, durch die Gegenwart dieser Lanuginsäure bedingt war, und wir stellten daher behufs weiterer Untersuchung eine grössere Quantität davon dar.

Zu diesem Zwecke wurden 500 g sorgfältig gereinigter australischer Wolle in einer kochenden, ziemlich starken Lösung von Barythydrat aufgelöst. Der Barytüberschuss wurde nun durch Kohlensäure gefällt und aus dem Filtrate die Lanuginsäure mittelst Bleiacetat. Nach Entfernung jedes Ueberschusses an Bleiacetat durch wiederholtes Waschen mit lauwarmem Wasser wurde das suspendirte Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die vom Schwefelblei abfiltrirte,

---

[1]) Diese Berichte XXI, 2804.

[2]) Zeitschr. für angew. Chemie, im December 1888.

[3]) Compt. rend. 72, 330.

schwach gelblich gefärbte Lösung zuerst auf freiem Feuer, schliesslich auf dem Wasserbade zur Trockniss verdampft. Auf diese Weise erhielten wir ungefähr 30 g einer bräunlich gefärbten porösen Masse, die sich im Mörser zu einem feinen, schwach schmutzig-gelb gefärbten, an der Luft beständigen Pulver zerreiben liess. Hier zeigte sich schon ein erheblicher Unterschied zwischen unserem und dem von Champion beschriebenen Producte. Er beschreibt dasselbe als eine schwach gelb gefärbte, zerfliessliche Masse, während das unsrige nicht im Geringsten zerfliesslich war. Indem wir aber genau nach seiner Vorschrift arbeiteten, nämlich: Auflösen in Barythydrat, Fällen mit Kohlensäure, dann mit Bleinitrat (anstatt Bleiacetat), und Zersetzen des (vielleicht nicht vom Bleinitrat vollständig befreiten) Niederschlages mit Schwefelwasserstoff erhielten wir beim Eindampfen ein Product, das genau seiner Beschreibung entsprach; es enthielt aber Salpetersäure, und es scheint uns höchst wahrscheinlich, dass sein Product ebenfalls salpetersäurehaltig war.

Auf Grund seiner Analysen der Blei- und Barytsalze schreibt Champion der Lanuginsäure die Zusammensetzung $C_{19}H_{30}N_5O_{10}$ zu. Die Analysen stimmten zwar sehr gut mit dieser Formel überein, es ist aber ganz ausser Betracht gelassen, dass die Substanz etwa 3 pCt. Schwefel enthält, und die Formel kann daher nicht als richtig angenommen werden.

Die Lanuginsäure besitzt ausser den oben beschriebenen folgende weitere Eigenschaften. Sie löst sich langsam in kaltem, schnell in heissem Wasser; in Alkohol ist sie schwer-, in Aether unlöslich. Die wässerige, schwach angesäuerte oder neutrale Lösung schlägt alle substantiven Farbstoffe unter Bildung intensiv gefärbter Lacke nieder. Auch werden davon Gerbsäure und Chromsäure, sowie die meisten schweren Metalloxyde (erstere aus schwefelsaurer, letztere aus essigsaurer Lösung) niedergeschlagen.

Beim Erhitzen auf 100° wird die Lanuginsäure weich und plastisch; diese Eigenschaft zeigt sich noch deutlicher in den Farblacken, von denen die meisten bei Kochhitze schmelzen. Beim weiteren Erhitzen quillt sie stark auf, wird braun und entwickelt einen starken Geruch nach brennender Wolle. Die Asche enthält eine nicht unerhebliche Menge Baryum, die durch Kohlensäure nicht entfernt werden konnte. Indem wir vermutheten, dass die beschriebenen Reactionen möglicherweise durch die Gegenwart des Baryums verursacht sein könnten, stellten wir aus einer Lösung von Wolle in Natronlauge eine frische Quantität Lanuginsäure dar. Das erhaltene Product zeigte aber genau dieselben Eigenschaften wie das zuerst dargestellte. Die Isolirung der Lanuginsäure aus einem der Farblacke ist uns ebenfalls gelungen und zwar auf folgende Weise: Wolle wurde in Natronlauge aufgelöst, die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert und vom

gebildeten Niederschlage abfiltrirt. Nun wurde eine starke Lösung von Nachtblau (B . A . S . F) zugefügt, wobei sich ein reichlicher voluminöser Niederschlag bildete. Dieser wurde gewaschen und mit Barytlösung gekocht, wobei die Lanuginsäure als Baryumsalz in Lösung ging, während die Farbbase des Nachtblaues als unlöslicher Niederschlag zurückblieb. Aus dem Filtrate wurde das Baryum mittelst Kohlensäure abgeschieden und das Filtrat vom kohlensauren Baryt zur Trockniss verdampft. Die auf diese Weise erhaltene Substanz zeigt alle charakteristischen Eigenschaften des zuerst erhaltenen Products und ist ohne Zweifel damit identisch.

Die Lanuginsäure zeigt die Reactionen eines Proteïds; sie ist bei jeder Temperatur in Wasser löslich und die Lösungen gerinnen nicht. Mit Millon's Reagenz und mit Phosphorwolframsäure zeigen sich die charakteristischen Eiweissreactionen.

Die Bestimmung der verschiedenen Bestandtheile der Lanuginsäure ergab Folgendes:

I. 0.1240 g Substanz gaben 0.0820 g Wasser und 0.1894 g Kohlensäure.
II. 0.1640 g Substanz gaben 0.1071 g Wasser und 0.2494 g Kohlensäure.
III. 0.1958 g Substanz gaben 0.1278 g Wasser und 0.2983 g Kohlensäure.
IV. 1 g Substanz brauchte nach Kjeldahl's Methode 10.5 ccm Normalschwefelsäure.
V. 1 g Substanz brauchte nach derselben Methode 10.7 ccm Normalschwefelsäure.
VI. 0.4360 g Substanz gaben 0.1060 g Baryumsulfat.
VII. 0.8713 g Substanz gaben 0.2118 g Baryumsulfat.

In jedem Falle ist die Asche vom Gewichte der angewandten Substanz in Abzug genommen.

Der Schwefel[1]) wurde durch Schmelzen mit Soda und Salpeter im Tiegel und Fällen mit Chlorbaryum bestimmt.

Zusammenstellung:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	Mittel
H	7.34	7.44	7.25	—	—	—	—	7.31 »
N	—	—	—	16.22	16.33	—	—	16.26 »
S	—	—	—	—	—	3.34	3.35	3.35 »
O	—	—	—	—	—	—	—	31.44 »
C	41.71	41.61	41.52	—	—	—	—	41.63 pCt.

[1]) Nach Chevreul (vergl. Schützenberger's Farbstoffe, Uebersetzung von Schröder, 2. Aufl., S. 138) existirt der Schwefel in der Wolle in zwei verschiedenen Modificationen, von denen die eine, die er als »activ« bezeichnet, sich durch wiederholte Behandlung mit Kalkmilch entfernen lässt. Diesen sogen. activen Schwefel haben wir in zwei verschiedenen Wollsorten auf folgende Weise bestimmt: Eine genau abgewogene Quantität Wolle wurde in Natronlauge aufgelöst, die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und der sich

Farblacke. Von diesen wurde eine grössere Anzahl dargestellt. Sie bilden alle voluminöse, intensiv gefärbte Niederschläge, die beim Trocknen auf dem Wasserbade schmelzen und beim Abkühlen hornartig erstarren.

Von den Farblacken wurde nur das Pikrat näher untersucht und analysirt. Es bildet dasselbe einen orange-gefärbten Niederschlag, der abfiltrirt und getrocknet sich zu einem hellgelben Pulver zerreiben lässt. Die zur Analyse bestimmte Substanz wurde durch Auflösen in Natronlauge, Ausfällen mit verdünnter Salzsäure und längeres Waschen mit Wasser gereinigt und bei 100° getrocknet.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zusammensetzung:

I. 0.2360 g Substanz gaben 0.0979 g Wasser und 0.3720 g Kohlensäure.
II. 0.2410 g Substanz gaben 0.1000 g Wasser und 0.3800 g Kohlensäure.
III. Stickstoffbestimmung nach Dumas:
Substanz 0.1190 g, v = 13.9 Ccm,
Barom. = 752.6, t = 21°.
IV. 0.3410 g Substanz gaben 0.0320 g Baryumsulfat.

Zusammenstellung.

	I.	II.	III.	IV.	Mittel.
C	41.70	42.07	—	—	41.88 pCt.
H	4.62	4.01	—	—	4.61 «
N	—	—	15.57	—	15.57 «
S	—	—	—	1.46	1.46 «
O	—	—	—	—	36.48 «
					100.00 pCt.

Maximalmengen der Farbstoffe, welche die Wollfaser aufzunehmen vermag. In der Färberei genügen in der Regel etwa 2 pCt. (vom Gewicht des Materials) eines substantiven Farbstoffs um auf Wolle eine volle Farbe zu erzielen und diese Farbstoffmenge wird in der Praxis nur ausnahmsweise überschritten. Die Wollfaser vermag aber viel mehr Farbstoff aufzunehmen und es schien uns daher von Interesse, die Grenze zu bestimmen, bei der die Verbindung mit Farbstoff aufhört, in anderen Worten, die Maximalmenge des Farbstoffs zu bestimmen, die man unter geeigneten Bedingungen auf die Faser bringen kann.

Zu diesem Zwecke wurden abgewogene Wollmengen unter genau gleichen Umständen mit grösseren Ueberschüssen an Pikrinsäure, Naphtolgelb S, und Tartrazin ausgefärbt. Die nach dem Färben in der Lösung zurückbleibende Farbstoffmenge wurde durch Titration

---

entwickelnde Schwefelwasserstoff in eine zehntelnormale Jodlösung geleitet. In den zwei untersuchten Fällen wurden 70 pCt. des Gesammtschwefels als Schwefelwasserstoff abgegeben.

mittelst Nachtblau[1]) quantitativ bestimmt. Aus der Differenz ergiebt sich die von der Wolle aufgenommene Farbstoffmenge.

Die angewandte Farbstoffmenge betrug 50 pCt. des Gewichts der Wolle und das Färbebad wurde mit 50 pCt. Schwefelsäure angesäuert. Bei der Pikrinsäure wurde bei Anwendung von 10 pCt. Schwefelsäure genau so viel Farbstoff aufgenommen wie bei Anwendung von 50 pCt.; das Maximum des Farbstoffs ist schon in der ersten Stunde aufgenommen.

Von den basischen Farbstoffen ist nur das Verhalten des Krystallviolettes untersucht worden.

Folgende Farbstoffmengen wurden unter obigen Bedingungen von der Wollfaser aufgenommen:

Pikrinsäure	13.3 pCt.
Naphtolgelb S . . .	20.8 «
Tartrazin	22.6 «
Krystallviolett . . .	8.4 «

Nimmt man nun die von der Faser absorbirte Pikrinsäuremenge als Basis an, so ergeben sich folgende Resultate:

	Ber.	Gefunden
Pikrinsäure (1 Mol.)	—	13.3 pCt.
Naphtolgelb (1 Mol.)	20.6	20.8 «
Tartrazin ($^3/_4$ Mol.)	23.1	22.6 «
Krystallviolett ($^1/_3$ Mol.)	7.94	8.4 «

Aus diesen Resultaten liesse sich wohl folgern, dass bei Anwendung eines grossen Ueberschusses an Farbstoff, letzterer sich mit der Wollfaser zu einer definitiven chemischen Verbindung vereinigt.

Schlussfolgerungen.

Der Zweck dieser Untersuchung war in erster Linie weitere Beweise zu Gunsten der chemischen Theorie der Färberei zu bringen, und in zweiter Linie eine weitere Einsicht in die Reactionen zu erlangen, die bei der Wollfärberei vor sich gehen. Aus der Wollfaser lässt sich eine in Wasser lösliche Substanz (die Lanuginsäure) isoliren, die sonst die meisten charakteristischen Eigenschaften des Keratins besitzt. Diese Substanz erhält wohl alle elementaren Bestandtheile der Wollfaser, unterscheidet sich aber davon in der chemischen Zusammensetzung.

Man könnte annehmen die Lanuginsäure sei in der Wollfaser, an einen anderen Bestandtheil der Faser in unlöslichem Zustande gebunden. Wir ziehen aber vor, dieselbe als ein einfaches Zersetzungsproduct oder als eine lösliche Modification desjenigen Antheils der Faser, der seinen Schwefel nicht an Alkalien abgiebt, anzusehen.

---

[1]) Vergl. Rawson u. Knecht, Chem.-Ztg. 52, 1888.

Nimmt man diese Hypothese als richtig an, so lassen sich dadurch alle beim Beizen oder Färben der Wolle stattfindenden Reactionen mit Leichtigkeit erklären. Bisher hat man gewöhnlich angenommen, dass beim Beizen der Wolle eine theilweise oder gänzliche Dissociation der Beize stattfand, wobei freie Säure in Lösung blieb und sich ein stark basisches Salz oder sogar ein Oxydhydrat auf der Faser fixirte. Es scheint nun viel rationeller anzunehmen, dass hier eine wirkliche Verbindung des Metalloxyds mit einem Bestandtheile der Faser stattfindet (vergl. oben das Verhalten der Lanuginsäure gegen die Salze der schweren Metalle), während die freiwerdende Säure von einem anderen Bestandtheile der Wolle neutralisirt [1]) wird. Die so gebildeten Verbindungen von Metalloxyd mit einem Bestandtheile der Faser besitzen nun die Eigenschaft mit den adjectiven Farbstoffen gefärbte Lacke zu bilden. Dass solche Verbindungen wohl besser befähigt wären, mit den adjectiven Farbstoffen gefärbte Lacke zu bilden, als die Hydroxyde oder basischen Salze erhellt aus dem Verhalten der Lanuginsäure gegen eine Lösung von Alaun, Oxalsäure und Alizarin S, (Alizarinsulfosäure). Während letztere Lösung sogar nach längerem Kochen keine wahrnehmbare Veränderung erlitt, trat auf Zusatz einer kleinen Menge Lanuginsäure sehr bald eine Reaction ein; es bildete sich ein schön rother Niederschlag. Ein ähnlicheres Resultat wurde mit einer Lösung von Zinnchlorür, Oxalsäure und Cochenille erhalten.

Das Verhalten der Wollfaser gegen die substantiven Farbstoffe, bedarf wohl keiner weitläufigen Erklärung. Die aus der Lanuginsäure dargestellten Farblacke besitzen sowohl in physikalischer als in chemischer Beziehung grosse Aehnlichkeit mit der gefärbten Faser. Der beste Beweis für die chemische Theorie ist aber die Thatsache, dass Wolle beim Färben mit grossen Ueberschüssen substantiver Farbstoffe, dieselbe im Verhältniss ihrer Moleculargewichte oder einfacher Multipla derselben aufnimmt.

Wir beabsichtigten zunächst das Verhalten der anderen Textilfasern gegen Beizen und Farbstoffe zu prüfen.

Technical College, Bradford, im April 1889.

---

[1]) Vgl. Chem.-Ztg. 52, 1888.

229. C. Stoehr: Zur Constitution des Ecgonins.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 10. April.)

Nachstehend sollen in Kürze einige Resultate scizzirt werden, wie solche sich bisher ergeben haben bei Untersuchungen, welche unternommen wurden, behufs Aufklärung der Constitution des Ecgonins.

Seit die Medicin im Cocaïn ein werthvolles, anästesirendes Mittel von örtlicher Wirkung kennen und schätzen gelernt hat, wurden die Coca-Alkaloïde auch wieder und von verschiedenen Seiten in das Bereich chemischer Forschung gezogen. Im Grossen und Ganzen waren alle diese jüngsten Untersuchungen gerichtet auf die Beziehungen des Cocains zu seinem Spaltproduct dem Ecgonin, sowie auf die Verwerthbarkeit dieser Beziehungen für die Technik. Bezüglich des eigentlichen basischen Bestandtheiles der Coca-Alkaloïde, des Ecgonins, sind indess bislang sehr wesentliche Fortschritte kaum zu verzeichnen gegenüber dem, was unserer Erkenntniss bereits erschlossen worden durch die Arbeiten von Niemann[1]) und Lossen[2]). Trotzdem hat man auf speculativer Grundlage versucht, ein Bild zu gewinnen von der Constitution des Ecgonins und dasselbe betrachtet als hydrirtes Pyridinderivat[3]), eine Auffassung, die ja nach unseren jetzigen Kenntnissen der Alkaloïde überhaupt und schon im Voraus sehr viel Wahrscheinlichkeit für sich hatte, die aber rein hypothetischer Natur war, ohne jegliche experimentelle Stütze bis vor ganz kurzer Zeit[4]).

Ich habe daher zu Beginn dieses Jahres jene im hiesigen Laboratorium seiner Zeit von Merck[5]) begonnenen und wieder abgebrochenen Untersuchungen von Neuem aufgenommen. Durch die Resultate derselben wird die speculativ angenommene Zugehörigkeit des Ecgonins zu den Derivaten des Pyridins nicht nur bestätigt, es ergiebt sich daraus auch eine nahe, ja gleichfalls schon verschiedentlich vermuthete und angedeutete Beziehung desselben zum Tropin, dem bekannten basischen Spaltproduct des Atropins.

Unter der Voraussetzung es im Ecgonin mit einem hydrirten Derivat des Pyridins zu thun zu haben, wurde der directe Uebergang zur Pyridinreihe selbst versucht mittelst der Zinkstaubdestillation, der einzigen bisher mit Erfolg allgemeiner anwendbaren Methode. Die Destil-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 114, 213.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 121, 372; 133, 351.

[3]) Calmels und Gossin, Compt. rend. 100, 1143—1146; Einhorn, diese Berichte XX, 1228.

[4]) Einhorn, diese Berichte XXII, 401—402.

[5]) C. E. Merck, diese Berichte XIX, 3002.

lation mit Zinkstaub allein wäre indess kaum von Erfolg begleitet gewesen. Dagegen gelangt man bei der Destillation des Ecgonins oder seines Chlorhydrates mit Kalk und Zinkstaub zum α-Aethylpyridin, jener Pyridinbase, welche ja auch nach Ladenburg's Untersuchungen[1]) dem Tropin zu Grunde liegt.

Die Ausführung dieser Operation geschieht am besten in der Weise, dass man Ecgonin mit der gleichen Menge fein gepulvertem Kalk innig mengt, dieses Gemenge mit dem 5—7-fachen Gewichte Zinkstaub zusammenmischt und aus Verbrennungsröhren in einem Graphitbade destillirt bei möglichst niedriger Temperatur. Sogleich beim Beginn der Destillation entweicht Wasserstoff in beträchtlicher Menge und mit den ersten Antheilen Wasser gehen Kohlenwasserstoffe und Pyridinbasen in farblosen Oeltröpfchen über. Im weiteren Verlauf der Destillation tritt stark der Geruch nach Methylamin auf, die Producte färben sich allmählich gelb bis dunkel und vorn im Rohr, sowie in der Kühlröhre zeigen sich reichliche Krystallisationen von kohlensaurem Ammoniak. Die Destillationsproducte bestanden aus einer farblosen, wässrigen und einer darüber stehenden, dunkel gefärbten, öligen Schicht, die im Scheidetrichter getrennt und jede für sich allein untersucht wurde.

In dem wässrigen Antheil des Destillates konnte — ausser beträchtlichen Mengen Ammoniak — von Alkoholbasen nur Methylamin nachgewiesen werden, wie solches Merck bereits beobachtet bei der Spaltung des Ecgonins mittelst Baryt und hervorhob gegenüber Calmels und Gossin, welche Aethylamin gefunden haben wollen. Durch wiederholtes Behandeln der trockenen Chlorhydrate mit absolutem Alkohol wurde vom Salmiak getrennt und der in absolutem Alkohol gelöste Antheil mit absolut-alkoholischer Platinchloridlösung im Ueberschuss versetzt.

Eine Platinbestimmung von diesem direct gefällten Salze ergab einen Gehalt von 40.6 pCt.

0.2929 g hinterliessen 0.1188 g Platin.

Das Platinsalz wurde nun aus Wasser fractionirt krystallisirt. Die Krystallisationen zeigten ganz das Aussehen und die Löslichkeitsverhältnisse von Methylaminplatin.

I. 0.2460 g der ersten Krystallisation hinterliessen 0.1014 g Platin.

Aus den Mutterlaugen dieser schied sich eine zweite Krystallisation aus von ganz dem gleichen Aussehen.

II. 0.2068 g dieser zweiten Krystallisation, bei 110° getrocknet, gaben 0.0862 g Platin.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für Methylaminplatin $(CH_3.NH_2.HCl)_2PtCl_4$
Pt	41.21	41.68	41.27 pCt.

[1]) Diese Berichte XX, 1647.

Somit konnte von Alkoholbasen in dem wässrigen Destillate nur die Anwesenheit von Methylamin constatirt werden.

Was nun den öligen Antheil des Destillates betrifft, so wurde derselbe mit Salzsäure übersättigt und der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Dabei ging mit den Wasserdämpfen ein farbloses, leichtflüssiges Oel über, das nach seinem Geruch (der sehr an die Kohlenwasserstoffe aus Tropin erinnert), sowie seinem gesammten Verhalten als Kohlenwasserstoff oder wohl als ein Gemenge solcher zu betrachten ist. Möglicherweise enthält dieses Product auch einen dem Tropilen, $C_7H_{10}O$, ähnlichen Körper; gleich diesem reducirt es Fehling'sche Lösung, sowie auch ammoniakalische Silberlösung.

Nach dem Abdestilliren dieser indifferenten Körper wurde die saure Lösung alkalisch gemacht und nun die Basen mit Wasserdampf übergetrieben. Dieselben zeigten, besonders die ersten Antheile des Destillates, deutlich den Geruch der Piperidinbasen. Zur Trennung dieser von den Pyridinbasen wurde die salzsaure Lösung mit Natriumnitrit behandelt. Schon in der Kälte hatte sich nach ca. zweistündigem Stehen ein Nitrosamin als hellgelbes Oel abgeschieden, das mittelst Aether getrennt wurde und nach dem Abdestilliren dieses Lösungsmittels in gelben, bis centimeterlangen Nadeln krystallisirte.

Aus der salzsauren, mit Aether ausgezogenen Flüssigkeit konnten nunmehr die tertiären, die Pyridinbasen, durch Destillation mit Kali gewonnen werden. Durch ihren widerlichen Geruch machten sich Beimengungen von theilweise hydrirten Pyridinbasen kenntlich. Zu deren Zerstörung wurde die Gesammtmenge der Base, in Wasser suspendirt, mit einer 3 procentigen Lösung von übermangansaurem Kali in der Kälte behandelt bis keine Entfärbung mehr eintrat, der Ueberschuss mittelst schwefliger Säure zerstört und die so gereinigte Pyridinbase abermals mit Kali abdestillirt.

Die Base, welcher jetzt der Geruch des α-Aethylpyridins in unverkennbarer Weise zu eigen war, bildete ein farbloses, auf Wasser schwimmendes Liquidum, das sich in dem Wasser nur wenig löste; diese wässrige Lösung trübte sich schon bei Handwärme unter Abscheidung der Base. Die Gesammtmenge wurde in das Platinsalz verwandelt, welches die Zusammensetzung eines Lutidinplatinsalzes zeigte.

0.1491 g, bei 105—110° getrocknet, hinterliessen 0.0462 g Platin.

	Gefunden	Ber. für $(C_7H_9N.HCl)_2PtCl_4$
Pt	31.0	31.2 pCt.

Dieses Platinsalz erwies sich als völlig einheitlich, in Wasser leicht löslich, krystallisirte aus der wässrigen Lösung beim raschen Abscheiden in vierseitigen Blättchen, beim langsamen Verdunsten dagegen in grösseren, glänzenden, tafelförmigen oder prismatischen Krystallen, welche bei 160—161° unter Zersetzung und Gasentwicke-

lung schmolzen. In absolutem Alkohol löst sich das Salz auch beim Kochen nur sehr schwer und scheidet sich aus diesem Lösungsmittel beim Abkühlen in äusserst dünnen, glänzenden, hellgelben Blättchen ab.

Durch vergleichende krystallographische Untersuchung dieses Platinsalzes mit dem aus synthetischem α-Aethylpyridin, event. durch Oxydation der Base selbst soll jeder noch etwa bestehende Zweifel an der Identität dieser Base mit α-Aethylpyridin beseitigt werden. Auch über die secundäre Base, sowie die erwähnten Kohlenwasserstoffe hoffe ich nach den Ferien bald weiteres berichten zu können.

Kiel, am 1. April 1889.

230. Ludwig Gattermann: Ueber Alkylenderivate der Phenoläther.

(Eingegangen am 1. Mai.)

Die so überaus fruchtbare Friedel-Crafts'sche Reaction wurde von ihren Entdeckern nur zur Einführung der verschiedensten Radicale in aromatische Kohlenwasserstoffe angewandt. Erst Leuckart und Schmidt (diese Berichte XVIII, 2338) zeigten bei Gelegenheit ihrer Untersuchungen über das Phenylcyanat, dass dasselbe in gleicher Weise wie auf Kohlenwasserstoffe so auch auf Phenoläther reagirt, nämlich unter Bildung von Säureaniliden. In Gemeinschaft mit Hess habe ich dann späterhin auch die Einwirkung des Harnstoffchlorides auf Phenoläther eingehend studirt (Ann. Chem. Pharm. 244, 61) und aus unsern Versuchen ergab sich, dass diese noch leichter und glatter als die Kohlenwasserstoffe die Friedel-Crafts'sche Reaction eingehen. Es schien mir nun nicht ohne Interesse zu sein, auch einmal die Einwirkung einfacher Säurechloride wie Acetylchlorid, Benzoylchlorid u. s. w. auf Phenoläther zu untersuchen und ich habe mich in Gemeinschaft mit den HH. Maisch und Ehrhardt dieser Aufgabe unterzogen. Unsere Untersuchung gewann erhöhtes Interesse als sich zeigte, dass die Reaction unter Umständen einen bei Kohlenwasserstoffen noch nicht beobachteten Verlauf nehmen konnte, indem sie zur Bildung von aromatischen Derivaten aliphatischer ungesättigter Kohlenwasserstoffe führte. Ich lasse eine kurze Beschreibung besonders der in der letzten Richtung erzielten Resultate folgen, indem ich die eingehende Beschreibung der zahlreichen neu dargestellten Substanzen an a. O. später erfolgen lassen werde. — Die Ausführung der Reaction geschah in der bekannten Weise: Zu der Lösung des Phenoläthers und des

Säurechlorides in Schwefelkohlenstoff wurde allmählich fein gepulvertes Aluminiumchlorid zugefügt. Unter starker Salzsäureentwickelung bilden sich hierbei zwei Schichten, von denen die obere, aus Schwefelkohlenstoff bestehend, abgegossen wird, während man die untere meist tiefdunkel gefärbte, unter guter Kühlung mit Wasser zersetzt. Das gebildete Keton scheidet sich hierbei entweder in fester oder flüssiger Form ab. Im ersteren Falle reinigt man dasselbe durch Umkrystallisiren, während in letzterem Falle es sich empfiehlt, dasselbe der fractionirten Destillation zu unterwerfen, wonach die Ketone sofort erstarren. Wir haben auf diese Weise mit sehr guter Ausbeute dargestellt: Acetylanisol, Acetylphenetol, Benzoylanisol, Benzoylphenetol, die Acetyl- und Benzoylderivate der α- und β-Naphtylmethyl- und Aethyläther u. s. w. Alle diese Substanzen zeichnen sich ohne Ausnahme durch ihre grosse Krystallisationsfähigkeit aus. Da sie sämmtlich in krystallographisch messbaren Individuen erhalten werden konnten, so sollen sie einer eingehenden Untersuchung unterworfen werden, um so eventuell Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und Krystallform aufzudecken.

Wie zu erwarten, zeigen diese Körper alle Eigenschaften normaler Ketone. So reagiren sie mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin unter Bildung von gut krystallisirenden Oximen und Hydrazonen; sie lassen sich durch energische Oxydation in Carbonsäuren überführen u. s. w.

Anormaler Verlauf der Reaction.

Bei Gelegenheit dieser Untersuchungen haben wir auch Propionylchlorid auf Anisol und Phenetol einwirken lassen. Allein weder die Analysen der hierbei erhaltenen Substanzen stimmten auf die erwarteten Körper, noch reagirten letztere mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin, noch gaben sie bei der Oxydation Säuren.

Diese auffallenden Thatsachen finden ihre Erklärung darin, dass die Reaction in einer anormalen Weise verlaufen ist, indem nämlich auf das in erster Linie gebildete normale Keton noch ein zweites Molekül des Phenoläthers unter Wasseraustritt reagirt hat:

$$\text{I.}\quad C_6H_5 . OCH_3 + CH_3 . CH_2 . COCl = C_6H_4 < \begin{matrix} OCH_3 \\ CO . CH_2 . CH_3 \end{matrix} + HCl.$$

$$\text{II.}\quad C_6H_4 < \begin{matrix} OCH_3 \\ CO . CH\boxed{H} . CH_3 \end{matrix} + C_6H_4 < \begin{matrix} OCH_3 \\ \boxed{H} \end{matrix}$$

$$= (C_6H_4 . OCH_3) . C = CH . CH_3 + H_2O.$$

Es entstehen also keine Ketone, sondern die Aether des Dioxydiphenylpropylens. Der Methyläther krystallisirt aus Alkohol, in dem er ziemlich schwierig löslich ist, in seideglänzenden Blättern vom

Schmelzpunkte 100—101°, während der Aethyläther farblose Nadeln vom Schmelzpunkte 76—77° bildet.

Die Analysen ergaben:

I. 0.1465 g des Methyläthers gaben 0.4330 g Kohlensäure und 0.0986 g Wasser.

	Berechnet für $(C_6H_4 . OCH_3)_2 . C = CH . CH_3$	Gefunden
C	80.31	80.6 pCt.
H	7.08	7.47 »

II. 0.1635 g des Aethyläthers gaben 0.4824 g Kohlensäure und 0.1129 g Wasser.

	Berechnet für $(C_6H_4 . OC_2H_5)_2 . C = CH . CH_3$	Gefunden
C	80.85	80.46 pCt.
H	7.8	7.67 »

Fernerhin wurden die Moleculargrössen dieser Substanzen nach der Raoult'schen Methode bestimmt. Die des Methyläthers wurde zu 233 und 242 gefunden, während obige Formel 254 verlangt. Der Aethyläther ergab statt des theoretischen Werthes 282 das Molecular-gewicht zu 293 resp. 294. Als weiterer Beleg für die oben aufgestellten Constitutionsformeln möge das Verhalten jener Substanzen bei der Oxydation dienen. Erhitzt man dieselben in Eisessiglösung mit Chromsäure, so erhält man wie zu erwarten, die Aether des *p*-Dioxybenzophenons. So liefert der aus Anisol erhaltene Körper ein in prachtvollen Tafeln krystallisirendes Oxydationsproduct, welches sich sowohl durch den bei 144° liegenden Schmelzpunkt, sowie durch die Analyse als mit dem bereits bekannten Methyläther des *p*-Dioxybenzophenons identisch erweist.

0.2120 g Substanz gaben 0.5793 g Kohlensäure und 0.1128 g Wasser.

	Berechnet für $(C_6H_4 . OCH_3)_2CO$	Gefunden
C	74.38	74.52 pCt.
H	5.78	5.91 »

Die Ketonnatur dieses Körpers wurde dadurch erwiesen, dass derselbe mit Hydroxylamin ein bei 132—133° schmelzenden Oxim bildete.

Das Oxydationsproduct der entsprechenden Aethylverbindung zeigte den Schmelzpunkt des Aethyläthers des *p*-Dioxybenzophenons, nämlich 131°. Auch die Analysenzahlen stimmten auf diese Formel:

0.1564 g Substanz gaben 0.4312 g Kohlensäure und 0.0982 Wasser.

	Ber. für $(C_6H_4 . OC_2H_5)_2CO$	Gefunden
C	75.55	75.19 pCt.
H	6.66	6.97 »

Die Propylenverbindungen zeigen ein auffallendes Verhalten gegen Brom. Lässt man nämlich auf die trocknen Substanzen Bromdampf

einwirken, so nehmen dieselben eine prachtvoll violette Farbe an, welche an Schönheit den Anilinfarben nicht nachsteht. Allein nach kurzer Zeit, schon im Verlaufe einer halben Minute, verschwindet die Farbe und der ursprüngliche farblose Körper ist wieder vorhanden. Man kann mit diesem das gleiche Experiment mehrfach wiederholen, bis derselbe sich schliesslich verflüssigt, wonach er jene Farbreaction nicht mehr zeigt. Eine Erklärung, worauf diese auffallende Reaction beruht, vermag ich zur Zeit noch nicht zu geben.

Anders gestaltet sich das Verhalten gegen Brom, wenn man die Propylenverbindung gelöst anwendet. Lässt man z. B. zu der Eisessiglösung eine Lösung von Brom ebenfalls in Eisessig tropfen, so färbt sich erstere für einen Moment prächtig rothviolett, um aber sofort wieder farblos zu werden. Da bei der Reaction kein Bromwasserstoff entweicht, so findet hier eine Addition und nicht etwa eine Substitution statt. Der Punkt, wenn das Maximum von Brom addirt ist, lässt sich leicht daran erkennen, dass die rothe Farbe des Broms nicht mehr verschwindet. Eine quantitative Bestimmung ergab, dass in der That 2 Atome Brom addirt werden, wodurch die oben aufgestellte Formel eine weitere Bestätigung findet.

Die beim Propionylchlorid gemachten Beobachtungen legten die Frage nahe, ob nicht auch beim Acetylchlorid die Reaction zum Theil jenen anormalen Verlauf nehme. Ein Weg, diese ungesättigten Verbindungen von den normalen Ketonen zu trennen, bot sich in der Schwerlöslichkeit der ersteren in Alkohol. Es wurden deshalb die bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Anisol und Phenetol erhaltenen rohen Reactionsproducte mit ihrem mehrfachen Volumen Alkohol versetzt, wobei sich in der That, wenn auch nicht in so grossen Mengen wie oben beim Propionylchlorid, eine schwer lösliche Verbindung in glänzenden Blättern abschied. Gaben sich diese schon durch die charakteristische Reaction mit Bromdampf als die den oben beschriebenenen Propylenverbindungen entsprechenden Glieder der Aethylenreihe zu erkennen, so wiesen sich dieselben ferner noch durch die Analysen als solche aus.

Der in kaltem Alkohol sehr schwer lösliche und in perlmutterglänzenden Blättern vom Schmelzpunkte 140° krystallisirende Methyläther gab bei der Analyse folgende Werthe:

0.1576 g Substanz gaben 0.4614 g Kohlensäure und 0.0934 g Wasser.

Ber. für $(C_6H_4 . OCH_3)_2 . C{=}CH_2$		Gefunden
C	80.00	79.84 pCt.
H	6.66	6.59 »

Der Aethyläter ist ebenfalls in kaltem Alkohol schwer löslich und krystallisirt in glänzenden Blättern, welche bei 142° schmelzen. Die Analyse ergab:

0.1566 g Substanz gaben 0.4618 g Kohlensäure und 0.1066 g Wasser.

Ber. für $(C_6H_4 . OC_2H_5)_2 . C = CH_2$		Gefunden
C	80.59	80.42 pCt.
H	7.46	7.46 »

Wie zu erwarten, wurden bei der Oxydation dieser beiden Aethylenverbindungen die gleichen Producte, wie oben bei den Propylenverbindungen, nämlich die Aether des *p*-Dioxybenzophenons erhalten.

Auch aus anderen Säurechloriden, wie Butyryl-, Isobutyryl-Chlorid etc. und Phenoläthern bilden sich analoge Substanzen. Wir haben dieselben bis jetzt jedoch noch nicht isolirt, sondern ihre Gegenwart nur durch die Bromreaction erkannt.

Es trat nun an uns die Frage heran, weshalb denn gerade bei Anwendung von Propionylchlorid die Reaction vorzugsweise den anormalen Verlauf nimmt, während die übrigen Säurechloride zum grössten Theile die normalen Ketone liefern. Nach unseren bisherigen, allerdings durchaus noch nicht abgeschlossenen Versuchen, scheint sich die Sache dadurch zu erklären, dass wegen der nahe bei einander liegenden Siedepunkte dem Propionylchlorid von seiner Darstellung her stets Phosphortrichlorid beigemengt ist, welches ja leicht die Veranlassung zu der in der zweiten Phase der Reaction stattfindenden Wasserabspaltung sein könnte. Wir haben aus diesem Grunde bei der Acetylirung von Anisol und Phenetol dem Reactionsgemisch absichtlich Phosphortrichlorid beigemischt und in der That die Aethylenverbindungen mit besserer Ausbeute erhalten, wenngleich bei weitem nicht so reichlich wie in der Propylreihe. Erst weitere Versuche müssen zeigen, ob unsere Erklärung richtig ist.

Zum Schluss sei noch bemerkt, dass auch in der Propylreihe jene Propylenverbindungen nicht ausschliesslich entstehen, sondern dass sich, wenn auch in geringer Menge, nebenher die normalen Ketone bilden. Dieselben finden sich in den letzten alkoholischen Mutterlaugen und können durch Verdunsten des Alkohols leicht schön krystallisirt erhalten werden.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

231. W. P. Bradley: Zur Kenntniss des Disalicylaldehydes.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. Mai.)

Bereits vor ca. 50 Jahren erhielt Ettling[1]) bei der trockenen Destillation des Kupfersalzes des Salicylaldehydes einen schön krystallisirenden Körper vom Schmelzpunkte 127°, welcher die Zusammensetzung $C_{14}H_{10}O_3$ besitzt, und von Ettling »Parasalicyl« genannt wurde. Dieselbe Substanz wurde auch später von Cahours[2]) durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Salicylaldehyd erhalten, und von ihm für den Benzoylester des Salicylaldehydes gehalten.

Erst Perkin[3]) hat gezeigt, dass diese Auffassung unrichtig ist, indem er aus dem Natriumsalz des Salicylaldehydes den wahren Benzoylester darstellte, und ferner jenes »Parasalicyl« auch durch Einwirkung von anderen Säurechloriden, namentlich Acetylchlorid, erhielt. Zwenger[4]) erhielt dann den gleichen Körper aus Salicylaldehyd und Phosphortrichlorid, während vor Kurzem Gattermann[5]) denselben auch mit Hülfe von Harnstoffchlorid gewann.

Betrachtet man nun die Formel des »Parasalicyls«, oder wie wir diese Substanz jetzt nennen, des Disalicylaldehydes, so ergiebt sich, dass dieser Körper nach folgender Gleichung entstanden ist:

$$2\,C_7H_6O_2 = C_{14}H_{10}O_3 + H_2O.$$

Für die Constitution dieser Substanz lagen nun verschiedene Möglichkeiten vor. So war z. B. zunächst daran zu denken, dass zwischen den beiden Hydroxylgruppen eine Anhydridbildung eingetreten wäre. Allein diese Annahme ist zu verwerfen, da der Disalicylaldehyd sich durchaus nicht mehr wie ein Aldehyd verhält, indem er weder durch Permanganat zu einer Säure oxydirt werden kann, noch mit Phenylhydrazin oder Hydroxylamin reagirt.

Dieses Verhalten wäre zum Theil erklärlich gewesen, wenn man annähme, dass neben der Anhydridbildung eine Benzoïncondensation zwischen den beiden Aldehydgruppen eingetreten wäre.

Allein auch diese Annahme ist unhaltbar, da der Körper durch concentrirte Schwefelsäure schon in der Kälte mit Leichtigkeit wieder in Salicylaldehyd zurückverwandelt werden kann, so dass keine Kohlenstoffcondensation vorliegen kann.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **35**, 255 und 53—77.
[2]) Ann. Chem. Pharm. **78**, 228.
[3]) Ann. Chem. Pharm. **145**, 299.
[4]) Ann. Chem. Pharm. Spl. **8**, 42.
[5]) Ann. Chem. Pharm. **244**, 46.

Ich habe mir nun die Aufgabe gestellt, die Constitution dieses merkwürdigen Körpers aufzuklären, und möchte, da ich diese Arbeit erst in einigen Monaten fortsetzen kann, meine bisherigen Resultate bereits jetzt mittheilen.

Zunächst habe ich, um die Richtigkeit der angegebenen Formel zu prüfen, den Disalicylaldehyd einer genauen Analyse unterworfen. Dieselbe ergab:

I. 0.2056 g Substanz lieferten 0.0812 g Wasser und 0.5601 g Kohlendioxyd und

II. 0.2507 g Substanz lieferten 0.1059 g Wasser und 0.6826 g Kohlendioxyd.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{14}H_{10}O_3$
H	4.38	4.69	4.43 pCt.
C	74.29	74.26	74.34 »

Dem Disalicylaldehyd kommt also in der That die ihm zugeschriebene Formel zu.

Ich habe mich dann bemüht, verschiedene Derivate des Disalicylaldehydes darzustellen. Lässt man z. B. Brom auf die Eisessiglösung der Substanz einwirken, so verschwindet bald die rothe Farbe desselben, und man erhält ein Reactionsgemisch, welches durch Natronlauge in einen alkalilöslichen und einen alkaliunlöslichen Theil gespalten wird. Ersterer, aus Alkohol umkrystallisirt, bildet eine Krystallmasse, welche bei 104—105° schmilzt, und sich bei der Analyse als ein Monobromsalicylaldehyd erweist.

I. 0.1484 g Substanz gaben 0.1404 g Bromsilber.

II. 0.1866 g Substanz gaben 0.1737 g Bromsilber.

III. 0.2698 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0.0616 g Wasser und 0.4114 g Kohlendioxyd.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.	Ber. für $C_7H_5O_2Br$
H	—	—	2.54	2.49 pCt.
C	—	—	41.58	41.79 »
Br	40.26	39.61	—	39.80 »

Durch Einwirkung von Brom auf Salicylaldehyd haben Piria[1]), Löwig[2]) und Harrlein[3]) einen Monobromsalicylaldehyd dargestellt, dessen Schmelzpunkt von Löwig bei ungefähr 100° gefunden wurde.

Da ich beobachtet hatte, dass schon geringe Verunreinigungen im Stande sind, den Schmelzpunkt des von mir erhaltenen Productes beträchtlich herabzudrücken, so lag die Vermuthung nahe, dass auch das

[1]) Ann. Chem. Pharm. 30, 171.

[2]) Poggendorff's Annalen 46, 69.

[3]) Berzelius' Jahresberichte 25, 484.

aus Salicylaldehyd gewonnene Derivat nach gehöriger Reinigung einen höheren Schmelzpunkt zeigen würde.

Ich habe mir deshalb diese Substanz aus dem gewöhnlichen Salicylaldehyd dargestellt und gefunden, dass ihr Schmelzpunkt in der That bei 104—105° liegt. Die beiden Körper wären somit als identisch zu betrachten.

Aus den Mutterlaugen des alkalilöslichen Theiles erhält man einen in Prismen krystallisirenden bromhaltigen Körper. Der Analyse nach kommt ihm die Formel $C_7H_4O_2Br_2$ zu, und zwar ist er mit dem von Piria[1]) und Harrlein[2]) aus Salicylaldehyd dargestellten Dibromsalicylaldehyd identisch, dessen Schmelzpunkt von Werner[3]) bei 81° gefunden wurde. Im reinen Zustande schmilzt er bei 82—83°.

I. 0.2809 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0.0428 g Wasser und 0.3111 g Kohlendioxyd.

II. 0.1930 g Substanz lieferten 0.2576 g Bromsilber.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_7H_4O_2Br_2$
H	1.69	—	1.43 pCt.
C	30.21	—	30.00 »
Br	—	56.80	57.14 »

Der in Alkali unlösliche Körper krystallisirt aus Aether-Alkohol je nach der Concentration in sehr weichen, dünnen, zusammengruppirten Nadeln oder in kleinen harten Warzen, schmilzt bei 165—166° und stellt ein Dibromderivat des Disalicylaldehydes dar.

I. 0.2627 g Substanz ergaben bei der Verbrennung 0.0548 g Wasser und 0.4209 g Kohlendioxyd.

II. 0.1743 g Substanz ergaben 0.1702 g Bromsilber.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{14}H_8O_3Br_2$
H	2.32	—	2.08 pCt.
C	43.70	—	43.73 »
Br	—	41.55	41.66 »

Die gleiche Substanz lässt sich sofort im reinen Zustande erhalten, wenn man auf den oben beschriebenen Monobromsalicylaldehyd Acetylchlorid einwirken lässt, so dass jene Eigenschaft, unter dem Einflusse von Säurechloriden eine Anhydridbildung einzugehen, auch den Derivaten des Salicylaldehydes eigen zu sein scheint.

Ich bin damit beschäftigt, die Chlor-, Brom-, Nitro- etc. Derivate des Salicylaldehydes, ferner die Aether desselben und isomeren Ver-

[1]) Poggendorff's Annalen 46, 71.
[2]) Berzelius' Jahresberichte 25, 486.
[3]) Bulletin de la Soc. chim. 46, 277.

bindungen der *o*-Oxyacetophenonreihe in dieser Richtung hin zu untersuchen.

Schliesslich habe ich auch den *p*-Oxybenzaldehyd, sowie eine weitere Anzahl von Oxyaldehyden in das Gebiet meiner Untersuchung gezogen.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

---

232. S. Gabriel: Ueber Amidomercaptan.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCCXXXII.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 11. Februar.)

Die Leichtigkeit, mit welcher Bromäthylphtalimid, $C_8H_4O_2:N.CH_2CH_2Br$, bei der Behandlung mit Alkali sein Halogen gegen Hydroxyl austauscht [1]), lässt erwarten, dass es gelingen werde, auch andre Atomcomplexe an die Stelle des Broms zu setzen: aus den so erhaltenen Phtalylverbindungen müssen durch Abspaltung der Phtalsäure β-substituirte Aethylamine, $XCH_2CH_2NH_2$, hervorgehen.

Die vorliegende Notiz handelt von der Einwirkung des Kaliumsulfhydrates auf Bromäthylphtalimid und von dem Verhalten der hierbei entstehenden Verbindung.

Zuvor möge eine verbesserte [2]) Darstellung des Bromäthylphtalimids mit wenigen Worten geschildert werden. In Uebereinstimmung mit den Beobachtungen bei der Bereitung des Brompropylphtalimids [3]) hat es sich gezeigt, dass eine sehr gute Ausbeute an Bromäthylphtalimid neben sehr wenig Aethylendiphtalimid erzielt wird, wenn man Phtalimidkalium (100 g) mit einem erheblichen Ueberschusse an Aethylenbromid (300 g statt 100 g) zusammenbringt. Das Gemisch wird in einem mit Rückflusskühler verbundenen Rundkolben bis zum lebhaften Sieden des Aethylenbromides in einem Oelbade (150—170°) unter zeitweiligen Umschwenken erhitzt, bis (nach Verlauf von etwa 7 Stunden) eine völlige Umsetzung eingetreten d. h. ein gleichmässiger, durchscheinender Syrup entstanden ist. Wenn sich die Masse auf etwa 100° abgekühlt hat, leitet man durch den nunmehr mit absteigendem Kühler verbundenen Kolben so

---

[1]) Diese Berichte XXI, 571.

[2]) Diese Berichte XXI, 566.

[3]) Gabriel und Weiner, diese Berichte XXI, 2671.

lange Wasserdampf, als noch Tröpfchen von unverändertem Aethylenbromid übergehen, dessen Menge etwa 200 g beträgt. Das im Kolben unter einer Wasserschicht verbliebene, dicke Oel erstarrt beim Erkalten zu einer harten Masse, welche sich in ca. 150 ccm 96procentigem, siedendem Alkohol völlig löst. Diese Lösung wird abgekühlt, wobei sie zu einem Krystallbrei gesteht, welcher nach dem Absaugen und Trocknen an der Luft etwa 120 g beträgt. Man löst ihn in ca. 240 ccm siedendem Schwefelkohlenstoff, wobei ca. 8 g Aethylendiphtalimid zurückbleiben; aus der Schwefelkohlenstofflösung krystallisirt beim Erkalten die Hauptmenge (ca. 93 g), und beim Einengen der Mutterlauge noch eine gewisse Menge Bromäthylphtalimid aus, so dass im Ganzen etwa 100 g (d. h. 73 pCt. der theoretischen Ausbeute) erhalten werden, während sich nach dem früheren Verfahren nur 70 g ergeben.

Kaliumsulfhydrat und Bromäthylphtalimid. 1 Molekül der Bromverbindung (2.54 g) wird mit 1 Molekül alkoholischem Kaliumsulfhydrat (= 8 ccm $^7/_5$ normaler alkoholischer Kalilösung, welche mit Schwefelwasserstoff völlig abgesättigt war) ca. 1 Stunde in einer Druckflasche auf 100° erhitzt, wobei reichlich Bromkalium ausfällt; dann wird das Ganze in Wasser gegossen und der dabei sich abscheidende, anfangs ölige, bald krystallinisch erstarrende, halogenfreie Körper abgewaschen und an der Luft getrocknet; er löst sich leicht in Alkohol, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, wenig in Ligroïn, ist nicht ganz einheitlich und wird deshalb zur Reinigung mit 50 Theilen Ligroïn am Rückflusskühler wiederholt ausgekocht. Die heiss abgegossene Ligroïnlösung scheidet beim Erkalten farblose Krystallblätter ab, welche nochmals aus sehr wenig heissem Holzgeist umkrystallirt verwachsene, zugespitzte Blättchen ergeben, alsdann oberhalb 70° sintern, bei 75—77° schmelzen und den Analysen zufolge aus annähernd reinem

Mercaptophtalimid $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\}N.CH_2.CH_2.SH$

bestehen:

	Berechnet für $C_{10}H_9NSO_2$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	57.97	58.32	57.31	—	—	pCt.
H	4.35	4.47	4.40	—	—	»
S	15.46	—	—	13.20	13.54	»

In den in Ligroïn nicht oder weniger löslichen Antheilen des Reactionsproductes scheint das der Mercaptoverbindung entsprechende Disulfid vorzuliegen, wie in einer späteren Notiz gezeigt werden soll.

Zur Zerlegung des Mercaptophtalimids durch Salzsäure wurden 13 g Phtalylverbindung mit 40 ccm concentrirter Salzsäure 3 Stunden auf 200° erhitzt, das Product mit kaltem Wasser verdünnt, von der Phtalsäure abfiltrirt, das Filtrat auf dem Wasserbade zum Syrup

eingedampft, mit sehr wenig kaltem Wasser wieder gelöst, filtrirt und schliesslich völlig eingedampft: der verbliebene farblose Syrup (ca. 7 g) wurde mit 10 ccm absolutem Alkohol verrührt, filtrirt, das Filtrat eingeengt und über Nacht im Exsiccator in die Kälte (— 2°) gestellt, worauf es zu einem Brei spitzrhombischer, wasserklarer Kryställchen erstarrte. Ueber Schwefelsäure getrocknet ergaben letztere bei der Analyse folgende Werthe:

	Berechnet für C_2H_8NSCl	Gefunden I.	II.	III.	
C	21.15	21.46	—	—	pCt.
H	7.05	7.16	—	—	»
N	12.34	—	12.56	—	»
S	28.19	—	—	27.03	»
Cl	31.28	—	—	32.61	»

aus welchen hervorgeht, dass

salzsaures Amidomercaptan $(HS.CH_2.CH_2.NH_2)HCl$

vorliegt. Das merkliche Deficit an Schwefel und das Plus an Chlor, welches die Analysen aufweisen, ist vielleicht durch eine geringe Beimengung von salzsaurem Chloräthylamin hervorgerufen. Das salzsaure Amidomercaptan schmilzt bei 70—72° zu einer klaren Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer strahligen Krystallmasse erstarrt. Das Salz ist hygroskopisch, leicht in Alkohol und Wasser löslich, zeigt einen stark süsslich bitteren, an Schwefelwasserstoffwasser erinnernden Geschmack und giebt, wenn man es mit concentrirter Kalilauge übergiesst, keine Oelabscheidung; beim Erwärmen mit Kalilauge macht sich ein schwach basischer Geruch bemerkbar.

233. S. Gabriel: Zur Kenntniss des Bromäthylamins.

[Dritte Mittheilung[1]).]

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCCXXXIII.]

(Vorgetragen am 11. Februar.)

I. Freies Bromäthylamin.

In den früheren Mittheilungen über den vorliegenden Gegenstand sind zwei Salze der bromirten Base, nämlich das Bromhydrat, und das Pikrat beschrieben worden. Um eine Lösung der freien Base zu erhalten, übergiesst man 5 g Bromäthylaminbromhydrat in einem

[1]) Diese Berichte XXI, 566, 1049 und 2664.

Scheidetrichter mit 10 ccm 33 procentiger Kalilauge, wobei sich die Base als schweres Oel zu Boden senkt; fügt man nun etwa 15 ccm Benzol hinzu und schüttelt, so verschwindet das Oel, und man erhält eine benzolische Lösung von Bromäthylamin. Dass letzteres in der That unzersetzt in der Lösung enthalten ist, geht — abgesehen von den späterhin zu beschreibenden Umsetzungen — aus folgenden Versuchen hervor. Lässt man einige Tropfen der Lösung an der Luft verdunsten, so bleibt ein Oel, welches sehr bald zu einer krystallinischen, hygroskopischen Masse erstarrt: letztere ist ein Carbonat der Base, da sie sich mit beim Uebergiessen mit Mineralsäuren unter Schäumen löst und mit Pikrinsäure das früher beschriebene, nach dem Trocknen bei 130—132° schmelzende Bromäthylaminpikrat liefert.

Versetzt man die benzolische Lösung der Brombase mit Jodmethyl, so trübt sie sich bald, und es senkt sich eine schwere Oelschicht zu Boden, welche langsam theilweise erstarrt; nach 2—3stündigem Stehenlassen wird das Benzol abgegossen und der feste Rückstand mit Holzgeist gekocht, bis die zähe, krystallinische Masse in ein weisses Krystallpulver übergegangen ist; es wird nach dem Erkalten des Holzgeistes abfiltrirt und in wenig heissem Wasser gelöst, aus welchem es in kleinen, häufig kochsalzähnlichen Individuen anschiesst. Der Analyse zufolge

Ber. für $C_5H_{13}NJBr$		Gefunden
C	20.41	20.18 pCt.
H	4.42	4.45 »

ist die Substanz als Trimethylbromäthylammoniumjodid, $(CH_3)_3(C_2H_4Br)NJ$, aufzufassen, also mit der Verbindung identisch, welche Baeyer[1]) erhielt, indem er Hofmann's Trimethylbromäthylammoniumbromid aus heisser Jodwasserstoffsäure umkrystallisirte.

II. Bromäthylaminbromhydrat und Rhodankalium.

Wenn bromwasserstoffsaures Bromäthylamin sich ähnlich gewissen anderen Aminsalzen z. B. dem Benzylaminchlorhydrat mit Rhodankalium unter Bildung eines Thioharnstoffes umsetzte, so liess sich angesichts der Leichtbeweglichkeit des Bromatoms erwarten, dass der zunächst entstandene Bromäthylthioharnstoff

$$\begin{array}{l} CH_2Br \\ \dot{C}H_2 . NH . CS . NH_2 \end{array}$$

nicht beständig sein, sondern Bromwasserstoff abspalten würde: hierbei konnten je nach der Stellung des austretenden Wasserstoffes verschiedene Körper mit ringförmiger Atomgruppirung entstehen. Eine Umsetzung in der angedeuteten Richtung vollzieht sich nun in

[1]) Ann. Chem. Pharm. 140, 312.

der That so leicht und schnell, dass von der Isolirung des als Zwischengliedes angenommenen Bromäthylthioharnstoffes Abstand genommen werden musste. Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt.

Eine Lösung von 28.5 g Bromäthylaminbromhydrat und 16 g Rhodankalium in wenig heissem Wasser wird auf dem Wasserbade so lange eingedunstet, bis der anfangs entstandene, von ausgeschiedenem Bromkalium durchsetzte Brei in eine harte, trockene Krystallkruste übergegangen ist. Dann kocht man die zerkleinerte Masse mit 100 ccm absolutem Alkohol auf, filtrirt die siedende Lösung vom Bromkalium ab und lässt erkalten, worauf lange, farblose Nadeln (18.5 g) anschiessen, welche sich leicht in Wasser lösen, und bei 172°.5—173°.5 schmelzen; sie sind zusammengesetzt nach der Formel

$$C_3H_7N_2SBr$$

Ber. für $C_3H_7N_2SBr$		Gefunden
Br	43.72	43.53 pCt.

Die Verbindung ist nicht etwa, wie man nach der Formel vermuthen könnte, rhodanwasserstoffsaures Bromäthylamin

$$NH_2 . C_2H_4Br, HCNS = C_3H_7N_2SBr,$$

da ihre Lösung nicht die Reaction der Rhodanwasserstoffsäure mit Eisenoxydsalz zeigt. Ebensowenig stellt sie den erwarteten Bromäthylthioharnstoff $C_2H_4Br . NH . CS . NH_2$ dar; sie ist vielmehr das Bromhydrat einer neuen Base $C_3H_6N_2S$, wie folgende Beobachtungen lehren.

Beim Uebergiessen mit concentrirter Kalilauge verwandelt sich die Bromverbindung in ein Oel, welches allmählich zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrt und als solche aus der Flüssigkeit herausgehoben werden kann; weitere Mengen der nämlichen Verbindung können durch wiederholtes Ausschütteln mit Benzol der alkalischen Mutterlauge entzogen werden. Der neue Körper löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol, Chloroform und warmem Benzol, krystallisirt aus letzterem in farblosen, flachen Nadeln und Schuppen vom Schmelzpunkt 84—85° und besitzt die Formel $C_3H_6N_2S$:

Ber. für $C_3H_6N_2S$		Gefunden
N	27.45	27.36 pCt.
S	31.37	30.56 »

Der Körper ist eine starke Base: seine wässrige Lösung färbt Lakmus intensiv blau und reagirt so stark alkalisch, dass man ihn titriren kann: so wurden zur Absättigung einer Lösung von 1.4337 g Base unter Anwendung von Methylorange

	Verbraucht	Berechnet
Normal-Salzsäure	13.8	14.06 ccm.

Die mit Salzsäure neutralisirte Lösung liefert beim Eindunsten ein Chlorhydat, welches aus siedendem Alkohol in langen, farblosen flachen Prismen vom Schmelzpunkt 198—199° anschiesst; die Lösung des Salzes giebt mit Pikrinsäure ein schwerlösliches, aus heissem Wasser in Nadeln anschiessendes Pikrat, welches unter vorangehendem Erweichen bei 235° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit zusammenschmilzt, aus welcher Gasblasen entweichen; das Goldsalz und Platinsalz der Base sind schwerlösliche, aus warmem Wasser krystallisirbare, orange- resp. citronengelbe Fällungen. Die Base selber zerfällt bei der Destillation, verdunstet aber langsam bereits auf dem Wasserbade unter Entwicklung von weissen Dämpfen, welche einen eigenthümlichen basischen Geruch besitzen. Durch zweistündiges Erhitzen mit der sechsfachen Menge Bromwasserstoffsäure von der Dichte 1.49 auf 200° wird die Base theilweise zerlegt unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff und Kohlensäure.

Nimmt man an, dass sich durch Umlagerung des Bromäthylaminrhodanids zunächst Bromäthylthioharnstoff gebildet habe, so könnte die Base z. B. nach folgendem Schema entstanden sein

$$\begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ CH_2 . NH . CS . NH_2 \end{matrix} - HBr = \begin{matrix} CH_2 . NH \\ | \\ CH_2 . NH \end{matrix} > CS$$

d. h. sie müsste mit Hofmann's Aethylenthioharstoff[1]) identisch sein, was aber nicht der Fall ist, da letzterer erst bei 194° schmilzt und mit Säuren keine Verbindungen eingeht. Die schwefelhaltige Base ist also mit Aethylenthioharnstoff nur isomer und möge daher

Aethylenpseudothioharnstoff, $C_3H_6N_2S$,

genannt werden. Ihre Constitution ergiebt sich mit fast völliger Sicherheit aus der Umwandlung, welche sie bei der Oxydation mit Bromwasser erleidet.

Man versetzt zu dem Ende eine Lösung von 4 g bromwasserstoffsaurem Aethylenpseudothioharnstoff in 200 ccm Wasser allmählich mit 400 ccm Bromwasser; die ersten Antheile des letzteren rufen eine orangegelbe, beim Schütteln völlig wieder verschwindende Emulsion hervor, die späteren Antheile bewirken Abscheidung eines gelbbraunen Oeles, welches aber allmählich verschwindet, wenn man die Mischung über Nacht stehen lässt und dann im Kolben auf dem Wasserbade einige Zeit erwärmt. Die von überschüssigem Brom gelbgefärbte Lösung wird nun auf dem Wasserbade bis zur völligen Vertreibung des Wassers und der Bromwasserstoffsäure erhitzt und die als Rückstand verbliebene, schwachbräunliche Salzmasse (ca. 2.5 g) in etwa 10 ccm heissem Wasser gelöst; beim Erkalten der Lösung

[1]) Diese Berichte V, 242.

schiessen kleine, wohlausgebildete, derbe Krystalle an, welche halogenfrei sind, sich in Wasser mit schwach saurer Reaction lösen, bei allmählichem Erhitzen gegen 180° zu sintern beginnen und sich bei etwa 190—198° in einen zähflüssigen Schaum verwandeln; ihre Analyse ergab:

	Ber. für $C_3H_8SN_2O_4$	Gefunden I.	II.	III.	
C	21.43	21.77	—	—	pCt.
H	4.76	4.93	—	—	»
N	16.67	—	16.74	—	»
S	19.05	—	—	18.17	»

Den berechneten Werthen liegt die Formel $C_3H_8SN_2O_4$ d. i. die Formel der von E. Salkowski[1]) aus Taurin und Kaliumcyanat dargestellten Taurocarbaminsäure $NH_2.CO.NH.CH_2.CH_2.SO_3H$ zu Grunde, welche durch Erhitzen mit Barytwasser auf 130—140° in Kohlensäure, Ammoniak und Taurin zerfällt. Das Oxydationsproduct des Aethylenpseudothioharnstoffs ist nun mit Taurocarbaminsäure identisch, denn es wurde durch Erhitzen mit Salzsäure auf 160 bis 170° (bei Anwendung von Barytwasser sprangen die Röhren wiederholt) ebenfalls in Kohlensäure, Ammoniak und Taurin gespalten nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_2.SO_3H \\ | \\ CH_2.NH.CO.NH_2 \end{array} + H_2O = CO_2 + NH_3 + \begin{array}{l} CH_2SO_3H \\ | \\ CH_2.NH_2 \end{array}$$

Durch die Bildung der Taurocarbaminsäure bei der Oxydation des Aethylenpseudothioharnstoffs, welche sich durch die Gleichung

$$C_3H_6N_2S + H_2O + O_3 = C_3H_8N_2SO_4$$

ausdrücken lässt, ist die Gruppirung der Kohlenstoff-, Schwefel- und Stickstoffatome im Sinne des Schemas

$$\begin{array}{l} CH_2.S \\ | \qquad C.N- \\ CH_2.N \end{array}$$

gegeben. Erwägt man ferner, dass der Aethylenpseudothioharnstoff aus Bromäthylamin und Rhodanwasserstoff d. h. aus

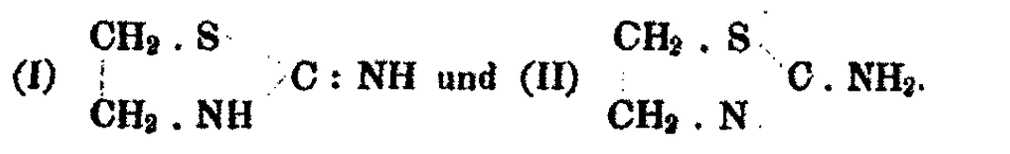
$$\begin{array}{l} CH_2.Br \\ | \\ CH_2.NH_2 \end{array} \text{ und } \begin{array}{l} HS \\ \qquad CN \end{array}$$

entstanden ist, so ergiebt sich ferner die im folgenden Schema punktirt gezeichnete Bindung zwischen C und S:

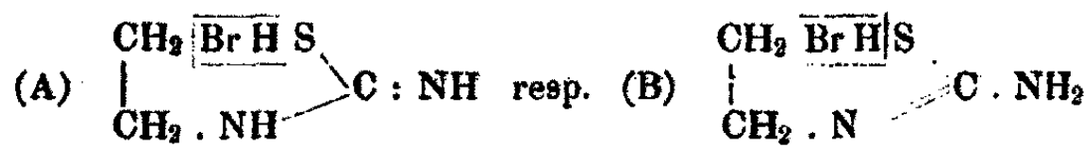
$$\begin{array}{l} CH_2-S \\ | \qquad C.N \\ CH_2-N \end{array}$$

[1]) Diese Berichte VI, 1192.

Im vorstehenden Skelett fehlen zur Vervollständigung der Molecularformel des Aethylenpseudothioharnstoffs nur noch zwei Wasserstoffatome; dieselben können nur entweder auf die beiden Stickstoffatome vertheilt sein, oder beide an dem ausserhalb des Ringes befindlichen Stickstoffatome haften, d. h. es kommen für den Aethylenpseudothioharnstoff nur folgende 2 Constitutionsformeln in Betracht:



Verbindungen der angegebenen Constitution werden sich durch Austritt von Bromwasserstoff aus den labilen Formen des Bromäthylthioharnstoffs

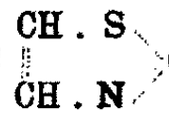


gebildet haben, und können nach der von Hantzsch[1]) vorgeschlagenen Nomenclatur μ-Imidothiazolidin resp. μ-Amido-*c*-thiazolin[2]) genannt werden.

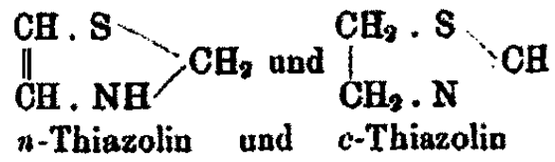
Die Formel II durch den Nachweis einer Amidogruppe zu begründen, ist nicht gelungen: es versagte nämlich ebenso wie bei den Amidothiazolen[3]) auch bei der vorliegenden Base sowohl die Senföl- wie die Isonitrilprobe; auch die Lösung des salpetrigsauren Aethylenpseudothioharnstoffs, welche aus dem Bromhydrat und Silbernitrit entsteht, lässt sich ohne Zersetzung kochen und einengen[4]), zeigt also eine Beständigkeit, welche bei primären Aminen nur selten anzutreffen ist; endlich findet auch das weiter unten geschilderte Verhalten der Schwefelbase gegen Jodmethyl seine einfachste Erklärung, wenn man nicht die Amidoformel II sondern die Imidoformel I zu Grunde legt. Erwägt man aber, dass der Aethylenpseudothioharnstoff den μ-Amido-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **249**, 1. (Diese Berichte XXII, Ref. 17.)

[2]) Die von Thiazol 

sich ableitenden beiden Dihydrothiazole mögen als



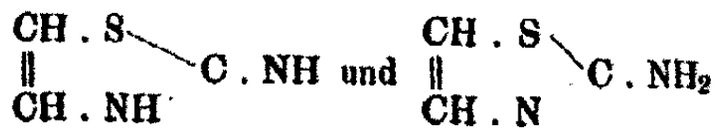
n-Thiazolin und *c*-Thiazolin

unterschieden werden.

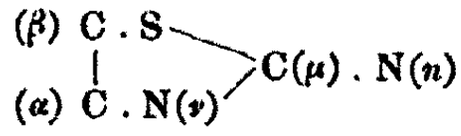
[3]) Hantzsch und Weber, diese Berichte XX, 3121.

[4]) Erst wenn die Lösung syrupförmig geworden ist, verwandelt sie sich unter Schäumen in ein gelbes Harz.

thiazolen äusserst ähnlich ist, und dass letztere die Erscheinung der Tautomerie[1]) darbieten d. h. im Sinne der beiden Formeln



reagiren, so erscheint es recht wohl möglich, dass die weitere Untersuchung zu Beobachtungen führen wird, die besser mit Formel II harmoniren werden. Aus dieser Erwägung soll die vorliegende Base weder als μ-Imidothiazolidin noch als μ-Amido-c-thiazolin (s. o.) — welche Benennungen eine ganz bestimmte Vertheilung der beiden fraglichen Wasserstoffatome voraussetzen — bezeichnet, sondern weiterhin Aethylenpseudothioharnstoff (Aethylen-ψ-thioharnstoff) genannt werden. Die Stellung der Substituenten im Thiazolinring der fraglichen Base wird nach dem Vorgange von Hantzsch durch griechische Buchstaben und die Stellung am N der Seitenkette durch den Buchstaben n im Sinne des Schemas



ausgedrückt werden.

Der Uebergang eines halogenisirten Alkylthioharnstoffs in das Bromhydrat einer stark alkalisch reagirenden Base, wie er im Vorangehenden bei der Bildung des Aethylenpseudothioharnstoffs angenommen wird, ist bereits früher von Maly[2]) bei der Untersuchung des aus Brom und Allylthioharnstoff erhältlichen Dibromids $C_4H_7N_2SBr_2$ ($= C^{\gamma}H_2Br . C^{\beta}HBr . C^{\alpha}H_2 . NH . CS . NH_2$?) beobachtet worden: letzteres verhält sich nämlich wie das Bromhydrat einer brombaltigen Base, denn es wird durch Chlorsilber in ein Chlorhydrat $C_4H_7N_2SBr.HCl$ und durch Silberoxyd in eine stark alkalische Base $C_4H_8N_2SBrOH$ ($= C_4H_7N_2SBr + H_2O$?) verwandelt[3]); diese könnte man im Hinblick auf die vorliegende Untersuchung wie folgt formuliren:

Doch ist nicht ausgeschlossen, dass bei der Ringschliessung nicht das am β- sondern das am γ-Kohlenstoffatom befindliche (entständige)

---

[1]) Traumann, Ann. Chem. Pharm. 249, 53.

[2]) Zeitschr. für prakt. Chem. 1867, 42.

[3]) Auch durch Anlagerung von Bromwasserstoff an Allylthioharnstoff bildet sich — offenbar unter vorangehender Entstehung von $CH_3 . CHBr . CH_2 . NH . CS . NH_2$ — das Bromhydrat einer stark alkalisch reagirenden öligen Base, welche mit dem Allylthioharnstoff isomer ist und später beschrieben werden soll. Voraussichtlich werden andere Säurederivate des Allylamins eine ähnliche Umlagerung erleiden.

Bromatom als Bromwasserstoff ausgetreten ist, d. h. dass die Formeln

$$\begin{array}{l} C\gamma H_2 — S \\ C^\beta HBr \\ C^\alpha H_2 . NH \end{array} C:NH \quad \text{resp.} \quad \begin{array}{l} C\gamma H_2 . S \\ C^\beta HBr \\ C^\alpha H_2 . N \end{array} C . NH_2$$

zutreffen: denn auch γ-Brompropylaminrhodanid, $(BrCH_2 . CH_2 . CH_2 . NH_2)HSCN$, lagert sich ähnlich dem Bromäthylaminsalz in eine stark alkalisch reagirende Base $C_4H_8N_2S$ um, wie ich demnächst gemeinschaftlich mit Hrn. William Lauer mittheilen werde.

Betrachtet man den Aethylen-ψ-thioharnstoff der oben gegebenen Formel I entsprechend als Diimidoverbindung, so erscheint er als erstes Glied der Reihe von Verbindungen, welche nach Will [1]) aus Aethylenbromid und disubstituirten Thioharnstoffen z. B. nach folgender Gleichung entstehen:

$$\begin{array}{l} CH_2Br \\ CH_2Br \end{array} + \left.\begin{array}{r} HS \\ HNC_6H_5 \end{array}\right\} C:NC_6H_5 = 2HBr + \left.\begin{array}{l} CH_2 — S \\ CH_2 . N(C_6H_5) \end{array}\right\} C:N(C_6H_5)$$

Phenylimidophenylthiocarbaminäthylen.

Hiermit lässt sich in Parallele stellen:

$$\begin{array}{l} CH_2Br \\ | \\ CH_2 . NH \end{array} \begin{array}{l} HS \\ C:NH \end{array} = HBr + \begin{array}{l} CH_2 . S \\ | \\ CH_2 . NH \end{array} C:NH.$$

Aethylen-ψ-thioharnstoff.

Auch in dem Verhalten der beiden Verbindungen bei der Oxydation tritt unverkennbare Analogie hervor, insofern

erstere in

$$\begin{array}{l} CH_2 . SO_3H \\ | \\ CH_2 . N(C_6H_5) \end{array} \begin{array}{l} \\ CO \\ \end{array} \begin{array}{l} \\ NH \\ \end{array} C_6H_5,$$

Diphenyltaurocarbaminsäureanhydrid [2])

letztere in

$$\begin{array}{l} CH_2 . SO_3H \\ | \\ CH_2 . NH \end{array} CO . NH_2$$

Taurocarbaminsäure

übergeht.

Weiterhin spricht, wie bereits oben angedeutet worden ist, das

Verhalten des Aethylen-ψ-thioharnstoffs gegen Jodmethyl

für die Diimidoformel. Wenn man nämlich eine Mischung von 4 g der Schwefelbase, 10 ccm Holzgeist und 6 g Jodmethyl in einer Druckflasche entweder ½ Stunde auf 100° erhitzt und dann erkalten lässt

---

[1]) Diese Berichte XV, 343.

[2]) Andreasch, Monatsh. für Chem. 4, 134 (diese Berichte XVI, 963).

oder bei gewöhnlicher Temperatur über Nacht stehen lässt, so scheiden sich spitzige, farblose Krystalle ab, welche bei 159—160° schmelzen, sich ziemlich leicht in Alkohol, sehr leicht in Wasser, wenig oder gar nicht in Aether und Benzol lösen und den Analysen zufolge das Jodmethylat, $C_3H_6N_2S.CH_3J$, darstellen:

Ber. für $C_4H_9N_2SJ$		Gefunden	
J	52.05	51.61;	52.21 pCt.

Beim Uebergiessen dieser Verbindung mit 33procentiger Kalilauge hebt sich ein Oel an die Oberfläche, welches man mit Benzol ausschütteln kann. Nach dem Verdunsten des letzteren bleibt ein farbloses Oel zurück, welches auf dem Wasserbade unter Verbreitung von weissen, eigenthümlich alkalisch riechenden Nebeln langsam verdunstet, aber nicht unzersetzt destillirbar ist, sich leicht in Wasser mit stark alkalischer Reaction löst und selbst beim Abkühlen nicht erstarrt. Das Pikrat der Base krystallisirt aus heissem Wasser, in Nadeln, erweicht unterhalb 200° und schmilzt bei 200—203° zu einer rothgelben Flüssigkeit zusammen; auch das Platin- und Goldsalz der Base lassen sich aus heissem Wasser in langen Nadeln erhalten. Den Analysen zufolge

Ber. für $C_4H_8N_2S$		Gefunden I.	II.	
C	41.38	41.68	—	pCt.
H	6.90	6.89	—	»
N	24.14	—	23.81	»

ist die ölige Base ein methylirter Aethylen-ψ-thioharnstoff.

Die Stellung des Methyls ergiebt sich aus dem im Folgenden beschriebenen Verhalten der Base bei der Oxydation.

Eine mit Bromwasserstoff abgesättigte, auf ca. 100 ccm verdünnte Lösung der Methylbase (1.3 g) wurde allmählich mit etwa 180 ccm Bromwasser versetzt (wobei ähnliche Erscheinungen auftraten, wie sie oben bei der Oxydation der Schwefelbase beschrieben worden sind) und zeitweilig auf 50° erwärmt, dann über Nacht stehen gelassen, ¾ Stunden auf 100° erhitzt und schliesslich auf dem Wasserbade bis zur völligen Verjagung des Wassers und des Bromwasserstoffs eingedampft. Den verbliebenen Syrup löste man in ca. 1 ccm Wasser, fügte etwa 10 ccm absoluten Alkohol hinzu, wobei sich ein Krystallpulver abschied, und liess das Ganze über Nacht stehen. Die Krystalle wurden abfiltrirt und aus der etwa 15fachen Menge siedenden 90procentigen Alkohols umkrystallisirt. Die nun erhaltenen glänzenden Nädelchen lösten sich sehr leicht in Wasser mit saurer Reaction, waren halogenfrei, schmolzen unter vorangehender Sinterung bei 243° und ergaben bei der Analyse die Werthe:

Ber. für $C_3H_9NSO_3$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	25.90	25.46	—	pCt.
H	6.47	6.72	—	»
N	10.07	—	10.45	»

Sie sind also identisch mit dem von Dittrich[1]) aus β-Chloräthansulfonsäure und Methylamin bereiteten Methyltaurin, $SO_3H.CH_2.CH_2.NHCH_3$.

Hieraus ergiebt sich, dass die Oxydation nach dem Schema:

$$\begin{matrix} CH_2.S \\ | \\ CH_2.N(CH_3) \end{matrix} \!\!> C{:}NH + O_3 + 2H_2O = CO_2 + NH_3 + \begin{matrix} CH_2.SO_3H \\ | \\ CH_2.NH.CH_3 \end{matrix}$$

verlaufen ist, dass mithin die methylirte Schwefelbase das Methyl am Stickstoff des Thiazolringes enthält und als

ν-Methyl-Aethylen-ψ-thioharnstoff, $\begin{matrix} CH_2.S \\ | \\ CH_2.N(CH_3) \end{matrix} \!\!> C{:}NH$

(ν-Methyl-μ-imidothiazolidin)

zu bezeichnen ist.

Darstellung einer mit der Vorhergehenden isomeren Base.

Es wurde versucht, durch Vereinigung von Bromäthylamin mit Methylsenföl den Bromäthylmethylthioharnstoff, $C_2H_4Br.NH.CS.NHCH_3$, zu bereiten, in der Erwartung, dass dieser nach Umlagerung in eine labile Form Bromwasserstoff abgeben und dabei zu einem Methyläthylen-ψ-thioharnstoff führen würde, welcher das Methyl an dem ausserhalb des Ringes befindlichen Stickstoff enthielte.

Die Versuche verliefen folgendermassen. Aus 3 g Bromäthylaminbromhydrat wurde durch Zusatz von je 10 ccm Kalilauge und Benzol (s. oben unter I.) eine benzolische Lösung der freien Brombase bereitet, diese abgehoben und mit 0.9 g Methylsenföl versetzt. Die Flüssigkeit erwärmte sich bald darnach erheblich und wurde deshalb durch Einstellen in Wasser gekühlt. Es senkte sich ein schweres zähes Oel zu Boden, von welchem man nach 2—3 stündigem Stehen die überstehende Benzolschicht (A.) abgoss. Dann wurde das Oel in Wasser gelöst, filtrirt, das Filtrat zum Syrup eingedunstet, mit starker Kalilauge versetzt, das dadurch ausgeschiedene Oel mit Benzol ausgeschüttelt, und diese Benzollösung verdunstet, wobei ein Oel verblieb, welches allmählich zu einer farblosen Krystallmasse erstarrte. Aus letzterer gewann man durch wiederholtes Auskochen mit Ligroïn eine Base; sie schiesst beim Erkalten des Ligroïns langen, glänzenden Nadeln an, schmilzt bei 90°, löst sich leicht in den üblichen Lösungsmitteln und sehr leicht in Wasser, welches dabei sehr stark alkalische

[1]) Journ. für prakt. Chem. [2], 18, 63.

Reaction annimmt[1]). Die Base liefert ein Pikrat (Schmelzpunkt 224 bis 226°), ein Gold- und ein Platinsalz, welche sämmtlich aus heissem Wasser in Nadeln krystallisiren.

Die Base ergab bei der Analyse folgende Werthe:

	Ber. für $C_4H_8N_2S$	Gefunden I.	II.	III.	
C	41.38	41.89	—	—	pCt.
H	6.90	7.05	—	—	»
N	24.14	—	24.13	—	»
S	27.59	—	—	26.68	»

sie ist also, wie vorausgesetzt worden war, isomer mit dem ν-Methyl-Aethylen-ψ-thioharnstoff und kann, da sie aus

$$\begin{matrix} CH_2 . Br \\ | \\ CH_2 . NH_2 \end{matrix} \text{ und } \begin{matrix} S \\ | \\ C . NCH_3 \end{matrix}$$

hervorgegangen ist, nur als

n-Methyl-Aethylen-ψ-thioharnstoff

$$\begin{matrix} CH_2 . S \\ | \\ CH_2 . NH \end{matrix} \diagdown C : NCH_3 \text{ (resp. } \begin{matrix} CH_2 . S \\ | \\ CH_2 . N \end{matrix} \diagdown C . NHCH_3 \text{)}$$

aufgefasst werden. Diese Auffassung findet überdies ihre Bestätigung in dem Verhalten der Base bei der Oxydation, welche sich folgendermassen vornehmen lässt. Fügt man zu einer Lösung der Base (1.4 g) nach Absättigung mit Bromwasserstoff und Verdünnung auf 100 ccm etwa 200 ccm Bromwasser, so treten ähnliche Erscheinungen ein, wie sie weiter oben bei der Oxydation der beiden Schwefelbasen beschrieben worden sind. Nach dem Eindampfen der Flüssigkeit bleibt ein Syrup, welcher beim Erkalten zu einem hartem Glase erstarrt und sich leicht in Wasser mit stark saurer Reaction, nicht in absolutem Alkohol löst; er besteht voraussichtlich aus einer methylirten Taurocarbaminsäure. Da die Substanz indessen nicht in krystallisirtem Zustande zu erhalten war, so wurde sie durch 4 stündiges Erhitzen mit 10 ccm rauchender Salzsäure auf 150—160° weiter zerlegt. Wie erwartet, entwich bei Oeffnen des Rohres Kohlensäure, und in einer Probe des nach dem Verjagen der Salzsäure verbliebenen Rückstandes konnte mit Leichtigkeit Methylamin nachgewiesen werden, welches nach Zusatz von Platinchlorid in den charakteristischen sechseckigen Blättchen des Chloroplatinats ausfiel. Die Hauptmenge des Salzrückstandes wurde in wenig warmem Wasser gelöst und ergab darnach beim Stehen über Nacht die langen, glasglänzenden Nadeln

[1]) Solche Lösungen lassen sich unter Benutzung von Methylorange mit Normalsäure titriren: so verbrauchte eine Lösung von 1.3454 g Base 11.7 (statt 11.6) ccm Normalsäure.

des Taurins; den sicheren Nachweis, dass letzteres vorlag, erbrachten die von Hrn. Privatdocenten Dr. A. Fock ausgeführten Messungen. Die methylirte Base ist mithin, wie es die beiden oben angeführten Formeln voraussetzen lassen, nach folgender Gleichung zerfallen:

$$\begin{array}{l} CH_2 . S \\ | \\ CH_2 . NH \end{array} \!\!> C : NCH_3 + 2H_2O + O_3 = NH_2CH_3 + CO_2 + \begin{array}{l} CH_2 . SO_3H \\ | \\ CH_2 . NH_2. \end{array}$$

In der weiter oben erwähnten, vom Salze des n-Methyläthylen-ψ-thioharnstoffs abgegossenen Benzollösung (A.) ist ein Nebenproduct enthalten, welches nach dem Verdunsten des Benzols zunächst als Oel verbleibt, dann aber beim Zerreiben mit Wasser in eine farblose Krystallmasse übergeht: sie löst sich leicht in Alkohol, Chloroform und Aether, weniger in Ligroïn, krystallisirt aus wenig warmem Holzgeist oder Weingeist in Form von Nadeln und kleinen gleichschenkligen Dreiecken mit sehr spitzen Basiswinkeln, erweicht gegen 50° und schmilzt erst bei 55—60°, ist also offenbar noch nicht ganz rein. Die Analysen stimmten genau auf die Formel

$$C_6H_{11}N_3S_2$$

	Ber. für $C_6H_{11}N_3S_2$	Gefunden I.	II.	III.	
C	38.10	37.84	—	—	pCt.
H	5.82	6.00	—	—	»
N	22.22	—	22.14	—	»
S	33.86	—	—	33.52	»

deuten also auf eine Verbindung von je 1 Molekül Methyläthylen-ψ-thioharnstoff und Methylsenföl

$$C_4H_8N_2S + CH_3NCS = C_6H_{11}N_3S_2$$

hin. Inderthat vereinigen sich, wie ein Versuch zeigte, die beiden genannten Körper, wenn man sie über Nacht stehen lässt, zu einer festen Verbindung, welche nach dem Umkrystallisiren genau die Formen des obigen Körpers zeigt und nur wenig höher aber constant bei 70° schmilzt, so dass offenbar die nämliche Verbindung in reinerem Zustande vorliegt.

III. Bromäthylaminbromhydrat und Kaliumcyanat

setzen sich, wenn man sie in äquivalenten Mengen in Wasser löst und dann die Lösung auf dem Wasserbade völlig eindampft, unter Abscheidung vom Bromkalium um; die Reaction verläuft durchaus ähnlich der im vorangehenden Abschnitt geschilderten. Das Product enthält nämlich ein Bromhydrat, welches man durch Ausziehen mit heissem absolutem Alkohol vom Bromkalium trennt und nach dem Verjagen des Lösungsmittels als Syrup gewinnt. Da letzterer

nur sehr langsam zu einer hygroskopischen, langfaserigen Krystallmasse erstarrte und folglich nur schwierig zu reinigen war, so wurde die Zusammensetzung der in ihm enthaltenen Base durch die Analyse der drei folgenden, schön krystallisirten Salze ermittelt:

1. Das Pikrat, $C_3H_6N_2O . C_6H_3N_3O_7$, krystallisirt aus heissem Wasser, in langen, gelben Nadeln, welche von ca. 170° ab erweichen und bei 186—188° schmelzen. Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_9H_9N_5O_8$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	34.29	34.33	—	pCt.
H	2.86	3.20	—	»
N	22.22	—	22.74	»

2. Das Goldsalz, $(C_3H_6N_2O)HAuCl_4$, wird bereitet, indem man das Bromhydrat durch Schütteln mit Chlorsilber in das Chlorhydrat verwandelt und dann mit Chlorgold versetzt, worauf selbst bei ziemlich starker Verdünnung das Goldsalz ausfällt; es krystallisirt aus warmem Wasser in orangefarbenen, zackigen Blättchen, welche nach dem Trocknen über Schwefelsäure enthielten:

45.70 pCt.; ber. für $C_3H_7N_2OAuCl_4$: 46.12 pCt. Au.

3. Das Platinsalz, $(C_3H_6N_2O)_2H_2PtCl_6$, wird erhalten, wenn man das Chlorhydrat (s. unter 2) zum Syrup eindampft, in absolutem Alkohol löst und mit einer alkoholischen Platinlösung versetzt. Der hellgelbe Krystallbrei wird durch gelindes Erwärmen wieder in Lösung gebracht und die Lösung von Spuren Kaliumsalz abfiltrirt; beim Erkalten schiessen mikroskopische, gelbe, etwas abgeflachte Nadeln an, welche sich sehr leicht in Wasser lösen. Sie enthielten:

33.36 pCt. Pt; ber. für $C_6H_{14}N_4O_2PtCl_6$: 33.39 pCt. Pt.

Die Zusammensetzung dieser Salze zeigt also, dass die neue Base die Formel $C_3H_6N_2O$ besitzt; sie ist isomer mit dem von E. Fischer und H. Koch[1]) bereiteten Aethylenharnstoff $C_2H_4<^{NH}_{NH}>CO$, welcher bei 131° schmilzt (während die vorliegende Base, wenn man sie mit starker Kalilauge in Freiheit setzt, ein Oel bildet) und möge daher

Aethylenpseudoharnstoff,

$$\begin{matrix} CH_2 . O \\ \vdots \\ CH_2 . NH \end{matrix} \diagdown C : NH \quad \text{resp.} \quad \begin{matrix} CH_2 . O \\ \vdots \\ CH_2 . N \end{matrix} \diagdown\!\!\diagdown C . NH_2$$

genannt werden. Hinsichtlich der Constitutionsformel wird auf das bei der Schwefelbase Besprochene verwiesen, d. h. man wird auch

[1]) Ann. Chem. Pharm. 232, 222. — Diese Berichte XIX, Ref. 302.

hier anzunehmen haben, dass ein bromalkylirter Harnstoff, $BrCH_2 . CH_2 . NH . CONH_2$, zunächst entstanden sei und dann nach Umlagerung Bromwasserstoff abgespalten habe.

Eine ältere Beobachtung, welche eine ähnliche Umwandlung betrifft, fehlt auch im vorliegenden Falle nicht; nach Andreasch[1]) lagert sich nämlich Dibrompropylharnstoff, $CH_2Br . CHBr . CH_2 . NH . CO . NH_2$, beim Erwärmen seiner wässrigen Lösung in das Bromhydrat einer stark alkalisch reagirenden, bromhaltigen Base, $C_4H_7BrN_2O . HBr$, um. Bezüglich der wahrscheinlichen Constitution der letzteren gilt das gleiche, was weiter oben über die Umlagerung des Allylthioharnstoffdibromides bemerkt worden ist.

IV. Bromäthylamin und Schwefelkohlenstoff

vereinigen sich zu Bromäthylamindithiocarbaminsäure, $CH_2Br . CH_2 . NH . CS . SH$; diese spaltet indessen, wie nach den vorangehenden Beobachtungen an bromalkylirten Harnstoffen zu erwarten war und durch die folgenden Versuche gezeigt werden wird, sofort Bromwasserstoff ab unter Bildung eines Thiazolinderivates. Es ist im vorliegendem Falle überflüssig und unvortheilhaft, mit einer benzolischen Lösung von freiem Bromäthylamin zu arbeiten; man verfährt vielmehr zweckmässig wie folgt. 6 g Bromäthylaminbromhydrat (1 Mol.) werden in der Kälte mit 20 ccm 3 fach normaler Natronlauge (2 Mol.) übergossen, mit 3 g Schwefelkohlenstoff vermischt und dann unter Kühlung mit ca. 36 ccm Alkohol versetzt. Die homogene Flüssigkeit wird beim Stehen an der Luft bald lauwarm und neutral; man dampft sie nunmehr auf dem Wasserbade stark ein, wobei sich ausser Bromkalium ein Oel abscheidet, welches nach dem Erkalten krystallinisch erstarrt. Die Krystallmasse wird durch Waschen mit kaltem Wasser von Bromkalium befreit und durch Umkrystallisiren aus wenig heissem Holzgeist in lange, farblose Nadeln verwandelt, welche sich in Chloroform, Alkohol, warmem Benzol, Eisessig und heissem Wasser, etwas in Aether, wenig oder garnicht in Schwefelkohlenstoff lösen. Die Substanz wird nicht von Säuren, dagegen von fixen Alkalien mit Leichtigkeit gelöst und schmilzt bei 106—107°. Sie besitzt die Zusammensetzung: $C_3H_6NS_2$,

	Ber. für $C_3H_5NS_2$	Gefunden I.	II.	III.	
C	30.25	30.37	—	—	pCt.
H	4.20	4.26	—	—	»
N	11.76	—	12.02	—	»
S	53.78	—	—	53.50	»

[1]) Monatsh. für Chem. 5, 40.

ist also nach der Gleichung:

$$BrCH_2 . CH_2 . NH_2 + CS_2 = HBr + C_3H_5NS_2$$

entstanden, wonach die Formeln:

$$\text{(I)}\ \begin{matrix} CH_2 . S \\ CH_2 . NH \end{matrix} > C:S \quad \text{oder} \quad \text{(II)}\ \begin{matrix} CH_2 . S \\ CH_2 . N \end{matrix} > C.SH$$

in Betracht kommen. Der Nachweis, dass Schwefel an der zuvor von Brom abgesättigten Affinität des Kohlenstoffs haftet, und eine Verknüpfung von Kohlenstoffatomen durch Schwefel im Sinne obiger Formeln bewirkt worden ist, liegt in der Beobachtung, dass der Schwefelkörper (1.5 g in 100 ccm heissem Wasser) durch Bromwasser (400—450 ccm) zu Taurin, $NH_2 . CH_2 . CH_2 . SO_3H$ [1]) neben Schwefelsäure und Kohlensäure oxydirt wird. Die weitere Untersuchung endlich hat gelehrt, dass die Formel II vor Formel I den Vorzug besitzt, dass mithin die Verbindung $C_3H_5NS_2$ aufzufassen ist als

$$\mu\text{-Mercapto-}c\text{-Thiazolin}^{2)}\ \begin{matrix} CH_2 . S \\ CH_2 . N \end{matrix} > C.SH.$$

Die ausgeprägt sauren Eigenschaften der Substanz — sie löst sich mit Leichtigkeit in fixen Alkalien, — liessen schon vermuthen, dass das durch Metall ersetzbare Wasserstoffatom der Formel II entsprechend an Schwefel hafte. Diese Annahme wurde bestätigt durch das Verhalten des Methyläthers.

Letzterer entsteht, wenn man 5 g Mercaptoverbindung mit 22 cc einer alkoholischen Kalilösung (welche 44 cc Normalkali entspricht) vermischt, und die anfangs klare, bald darauf zu einem Krystallbrei (Kaliumsalz) erstarrte Mischung unter Kühlung mit ca. 7 g Jodmethyl versetzt. Das Ganze wird nach kurzer Zeit neutral und klar unter Abscheidung von Jodkalium. Man leitet alsdann Wasserdampf durch die Flüssigkeit, so lange als Oeltröpfchen im Destillat erscheinen, und schüttelt letzteres mit Aether aus. Beim Verdunsten des Aethers bleibt ein farbloses Oel (ca. 4.5 g), welches fast ohne Rückstand zwischen 216—217° siedet und mit blauer, nicht leuchtender Flamme verbrennt. Die Verbindung besitzt einen süsslichen Geruch, welcher an Chinolin erinnert, löst sich im Gegensatz zu dem Ausgangsmaterial, welches sauren Charakter besitzt, nicht in Alkalien, sondern umgekehrt in Säuren, und liefert damit schön krystallisirte Salze, z. B. ein Pikrat, Gold- und Platinsalz: es tritt also nach Methylirung der sauren SH-Gruppe die basische Eigenschaft des Thiazolinringes in den Vordergrund.

[1]) Von Hrn. Dr. A. Fock krystallographisch bestimmt.

[2]) Vergl. die Note 2 auf Seite 1144.

Die Bruttoformel des

μ-Methylmercapto-c-thiazolins, $\begin{matrix} CH_2 . S \\ | \\ CH_2 . N \end{matrix} \diagdown C . SCH_3$

wurde zunächst durch folgende Analysen und Dampfdichtebestimmung

	Ber. für $C_4H_7NS_2$	Gefunden I.	II.	III.	
C	36.09	36.30	—	—	pCt.
H	5.26	5.29	—	—	»
N	10.53	—	10.59	—	»
S	48.12	—	—	48.32[1])	»
D	65.5		63.87		

festgestellt und die angegebene Constitution durch die Untersuchung des Verhaltens der Base bei der Oxydation erwiesen. Man löst zu dem Ende 1.5 g Base unter Zusatz von etwas Salzsäure in 100 ccm Wasser, fügt unter zeitweiligem Erwärmen allmählich 350—400 ccm Bromwasser hinzu, erwärmt das Ganze im Kolben, bis das abgeschiedene braune Oel wieder in Lösung gegangen ist, und dampft auf dem Wasserbade bis zur völligen Vertreibung des Bromwasserstoffs ein. Der verbliebene, krystalldurchsetzte Syrup, in welchem keine Schwefelsäure vorhanden ist, wird in wenig heissem Wasser gelöst, worauf sich beim Erkalten allmählich die charakteristischen Nadeln des Taurins[2]) abscheiden. Das Filtrat davon wird eingedampft und der verbliebene, stark saure Syrup mit absolutem Alkohol ausgezogen, wobei eine Säure in Lösung geht, welche durch Absättigen mit Silbercarbonat und Eindampfen ein leicht lösliches Silbersalz in krystallinischen Krusten ergiebt. Letzteres enthielt nach dem Trocknen bei 100°

53.05 pCt. Ag; berechnet für $CH_3 . SO_3Ag$ 53.20 pCt. Ag.

Es ist also Methansulfosäure, $CH_3 . SO_3H$, neben Taurin entstanden und folglich die Oxydation des μ-Methylmercaptothiazolins im Sinne folgender Gleichung verlaufen:

$$\begin{matrix} CH_2 . S \\ | \\ CH_2 . N \end{matrix} \diagdown C . SCH_3 + 2H_2O + O_6$$

$$= \begin{matrix} CH_2 . SO_3H \\ | \\ CH_2 . NH_2 \end{matrix} + CO_2 + HSO_3 . CH_3.$$

[1]) Zur Schwefelbestimmung wurde die Substanz mit rauchender Salpetersäure 3 Stunden auf 200° erhitzt, dann eingedampft, mit Pottasche abgesättigt, eingedunstet und mit Soda und Kaliumchlorat verschmolzen. Unterliess man die Verschmelzung, so war nur etwa die Hälfte des Schwefels in Schwefelsäure verwandelt (25.04 pCt. Schwefel), die andere Hälfte offenbar in die sehr beständige Methansulfosäure übergegangen.

[2]) Von Hrn. Dr. A. Fock krystallographisch bestimmt.

234. Emil Fischer und Josef Hirschberger: Ueber Mannose. III.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 1. Mai.)

Vor kurzem machte Hr. R. Reiss die interessante Mittheilung[1]), dass in vielen Samen ein früher für gewöhnliche Cellulose gehaltener Reservestoff enthalten sei, welcher bei der Hydrolysirung einen neuen, als Seminose bezeichneten, Zucker liefert. Der letztere bildet ein schwer lösliches Hydrazon, welches bei 185—186° schmilzt und nach der Beschreibung die grösste Aehnlichkeit mit dem Phenylhydrazon der Mannose zeigt. Dagegen wird die Seminose durch Bleiessig gefällt, während wir früher von der Mannose das Gegentheil angegeben haben[2]). Auf Grund dieser Beobachtungen hält R. Reiss beide Zucker für verschieden. Wir haben in Folge dessen das Verhalten der Mannose gegen Bleiessig nochmals untersucht und gefunden, dass sie unter geeigneten Bedingungen ebenfalls durch Bleiessig niedergeschlagen wird. In verdünnter Lösung erfolgt die Fällung keineswegs sofort, sondern erst beim längeren Stehen. Dadurch erklärt sich unsere frühere negative Angabe. In concentrirter Lösung entsteht dagegen bei gewöhnlicher Temperatur nach kürzester Zeit ein reichlicher amorpher Niederschlag, welcher nichts anderes als die Bleiverbindung des Zuckers ist. In kaltem Wasser ist dieselbe schwer, in warmem Wasser dagegen in reichlicher Menge löslich. Durch verdünnte Schwefelsäure oder durch Schwefelwasserstoff wird sie sofort unter Rückbildung von Mannose zerlegt. Ebenso, nur etwas langsamer wirkt Kohlensäure.

Zum weiteren Vergleich beider Zucker haben wir das

Mannosoxim

dargestellt.

Versetzt man eine ziemlich concentrirte wässrige Lösung von Mannose mit salzsaurem Hydroxylamin und der zur Bindung der Salzsäure berechneten Menge Natronlauge oder Soda, so scheidet sich nach einiger Zeit das Oxim als harte Krystallmasse ab.

Dasselbe wurde aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt und für die Analyse im Vacuum getrocknet.

0.20299 g gaben 13.1 ccm Stickstoff bei 16° C. und 742 mm Barometerstand.

	Ber für $C_6H_{12}O_6N$	Gefunden
N	7.18	7.36

[1]) Diese Berichte XXII, 609.

[2]) Diese Berichte XXII, 367.

Die Verbindung ist in warmem Wasser sehr leicht, in absolutem Alkohol fast gar nicht löslich. Sie zeigt keinen konstanten Schmelzpunkt. Beim raschen Erhitzen schmilzt sie gegen 184° unter lebhafter Gasentwicklung und Braunfärbung; beim langsameren Erhitzen wird der Schmelzpunkt zwischen 176—180° gefunden. Reiss findet für das Oxim der Seminose den Schmelzpunkt 176°, erwähnt aber ebenfalls die gleichzeitige Zersetzung der Substanz, so dass auf die Verschiedenheit seiner Beobachtung von der unseren kein Gewicht zu legen ist.

Dasselbe gilt von dem Schmelzpunkte des Phenylhydrazons. Das nicht ganz reine Präparat, welches aus Alkohol umkrystallisirt ist, schmilzt wie der Eine von uns in der ersten Mittheilung[1]) angegeben hat, bei 188° unter Zersetzung, während die reinere aus Wasser umkrystallisirte Verbindung nach unserer späteren Angabe[2]) beim raschen Erhitzen erst zwischen 195 und 200° ebenfalls unter Gasentwicklung schmilzt. Hr. Reiss findet für sein Product den Schmp. 185—186°.

Wir zweifeln nach diesen Resultaten nicht daran, dass die Seminose mit der Mannose identisch ist.

Unsere frühere Vermuthung[3]), dass die Mannose in Form von Anhydriden im Pflanzenreiche gefunden werden möge, würde somit durch die schönen Beobachtungen des Hrn. Reiss aufs neue bestätigt.

---

235. Martin Freund: Zur Kenntniss des Hydrastins (V).

(Eingegangen am 3. Mai.)

Einwirkung von Essigsäureanhydrit auf Hydrastininoxim.

Essigsäureanhydrid wirkt auf Hydrastininoxim[4]) unter so starker Wärmeentwickelung ein, dass man, um Zersetzung zu vermeiden, auf 2 g des letzteren einen grossen Ueberschuss des Anhydrids, 10 g, anwenden muss. Es tritt alsbald Lösung ein; man lässt das Reactionsproduct gut abkühlen und fügt dann Ammoniak hinzu, bis eine Trübung entsteht. Nach einiger Zeit scheiden sich prachtvolle Krystallblättchen ab, die, aus heissem Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Alkohol

[1]) Diese Berichte XX, 832.
[2]) Diese Berichte XX, 1806.
[3]) Diese Berichte XX, 1809.
[4]) Diese Berichte XXII, 456.

umkrystallisirt, bei 121—122° schmelzen. Sie sind schwach gelblich gefärbt. In Salzsäure ist der Körper leicht löslich, durch Natronlauge wird er gefällt. Die Analysen zeigen, dass zwei Acetylgruppen in das Molekül des Oxims eingetreten sind:

0.2000 g Substanz gaben 0.4324 g Kohlensäure und 0.1140 g Wasser.
0.2105 g Substanz gaben 17.8 ccm Stickstoff bei 22° und 760 mm Barom.
0.1900 g Substanz gaben 15.2 ccm Stickstoff bei 24° und 760 mm Barom.

	Ber. für $C_{11}H_{13}NO_3(C_2H_3O)$	Ber. für $C_{11}H_{12}NO_3(C_2H_3O)_2$	Gefunden I.	II.	III.	
C	59.09	58.82	58.96	—	—	pCt.
H	6.06	5.88	6.33	—	—	»
N	10.6	9.1	—	9.6	9.02	»

Da frühere Beobachtungen es wahrscheinlich gemacht haben, dass das Hydrastinin eine secundäre Base ist, so ist die eine der beiden Acetylgruppen vermuthlich substituirend für das am Stickstoff befindliche Wasserstoffatom eingetreten. Ueber die Stellung des zweiten Acetyls giebt das nachfolgend beschriebene Verhalten des Körpers gegen Alkalien Aufschluss; es ist nämlich die Hydroxylgruppe des Oxims angegriffen und der Wasserstoff derselben ersetzt worden. Somit kommt dem Diacetylkörper die Formel

$$C_{11}H_{11}O_2 \begin{cases} N(C_2H_3O) \\ CH - N(OC_2H_3O) \end{cases}$$

zu.

Einwirkung von Natronlauge auf Diacetylhydrastininoxim.

Wird die Diacetylverbindung mit verdünnter Natronlauge erwärmt, so löst sie sich leicht darin auf. Fügt man nun zu dem Reactionsproduct tropfenweise solange Salzsäure hinzu, als noch etwas gefällt wird, indem man jedesmal wartet, bis die durch den einfallenden Tropfen entstandene Trübung in Krystalle übergegangen ist, so gewinnt man einen neuen Körper vom Schmelzpunkt 90° sofort im Zustande der Reinheit. Die Verbindung enthält Krystallwasser, welches sie beim Erhitzen auf 100° verliert. — Wasserfrei schmilzt sie bei 139 — 140°. Die Analysen zeigen, dass durch die Behandlung mit Natronlauge eine der beiden Acetylgruppen aus dem Diacetylhydrastininoxim ausgetreten und durch Wasserstoff ersetzt worden ist.

0.4400 g Substanz (lufttrocken) verloren 0.0507 g Wasser beim Erhitzen auf 110°.

Ber. für $C_{11}H_{13}N_2O_3(C_2H_3O) + 2H_2O$		Gefunden
H_2O	12.00	11.52 pCt.

0.2344 g der wasserhaltigen Substanz gaben 0.4432 g Kohlensäure und 0.1490 g Wasser.

0.2142 g Substanz gaben 18 ccm Stickstoff bei 21° und 761 mm Barom.

	Berechnet $C_{11}H_{13}N_2O_3(C_2H_3O) + 2H_2O$	Gefunden I.	II.
C	52.0	51.57	— pCt.
H	6.6	7.06	— »
N	9.3	—	9.6 »

0.2532 g der trockenen Substanz gaben 0.5536 g Kohlensäure und 0.1488 g Wasser.

	Ber. für $C_{11}H_{13}NO_3(C_2H_3O)$	Gefunden
C	59.09	59.62 pCt.
H	6.06	6.5 »

Wie aus der Art der Darstellung hervorgeht, ist der Körper in Alkali löslich; auch in Salzsäure löst er sich auf und wird durch Ammoniak wieder gefällt. Die Löslichkeit in Alkalien deutet auf das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe hin. Es ist somit der Oximäther $C_{11}H_{11}O_2 < \begin{matrix} N(C_2H_3O) \\ CH = N(OC_2H_3O) \end{matrix}$ verseift und der Körper

$$C_{11}H_{11}O_2 < \begin{matrix} N(C_2H_3O) \\ CH - N(OH) \end{matrix}$$

gebildet worden.

Während also, wie früher erwähnt worden ist, bei der Behandlung von Hydrastinin mit Essigsäureanhydrid kein leicht fassbares Acetylderivat entsteht[1]), bildet sich ein solches mit Leichtigkeit, wenn das Sauerstoffatom der Aldehydgruppe durch die Isonitrosogruppe ersetzt worden ist. — Der so gebildete Körper verhält sich wie eine secundäre Base.

Oxydation von Hydrastinin mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.

In meiner letzten Notiz[1]) hatte ich mitgetheilt, dass Hydrastinin glatt in Oxyhydrastinin übergeht, wenn man ersteres mit Wasser und etwas Kalilauge anreibt und dazu in der Kälte eine Lösung von Permanganat hinzusetzt, bis die Entfärbung nur noch langsam von statten geht. Dieser Versuch ist unterdessen mit grösseren Mengen wiederholt worden und es hat sich hierbei gezeigt, dass jene Angabe einer Berichtigung bedarf. Das Oxyhydrastinin ist nämlich nur das erste Product der Einwirkung von Permanganat auf Hydrastinin in der Kälte und geht bei weiterer Oxydation ziemlich glatt in eine neue Säure über. — Bei einem Versuche wurden 10 g fein zerriebenes Hydrastinin in einem halben Liter Wasser aufgeschlämmt, mit 20 ccm einer $33^1/_3$ proc. Kalilauge versetzt und 500 g einer 3 proc. Permanganatlösung in kleinen Portionen hinzugegeben. Beim Eindampfen des schwach alkalischen Filtrates schieden sich aus der concentrirten

[1]) Diese Berichte XXII, 456.

Lösung Oeltropfen aus, welche beim Erkalten erstarrten und sich als Oxyhydrastinin (5 g) erwiesen. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit wurde heiss mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und schied beim Erkalten 3.5 g der neuen Säure aus. Das als Nebenproduct gewonnene Oxyhydrastinin (5 g) wurde wiederum mit 500 ccm Wasser und 10 ccm Kalilauge angerieben und durch weiteren Zusatz von 400 ccm der 3 proc. Permanganatlösung oxydirt. Aus dem Filtrat wurden ca. 3 g der Säure gewonnen, so dass sich die Gesammtausbeute aus 10 g Hydrastinin auf 6.5 g der Säure beläuft. — Die Säure ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich und krystallisirt daraus in schönen, weissen, breiten Nadeln, welche bei 164° schmelzen. Auch aus Alkohol, sowie aus Aether lässt sie sich krystallisirt erhalten; in Chloroform ist sie fast unlöslich. Für die neue Verbindung möchte ich den Namen »Hydrastininsäure« in Vorschlag bringen, eine Bezeichnung, welche zu einem Irrthum keine Veranlassung bietet, da, wie ich bereits erwähnt, an der Identität der Hydrastinsäure — erhalten aus Hydrastinin durch Kochen mit Salpetersäure[1]) — mit der Apophyllensäure nicht mehr gezweifelt werden kann. Der Körper enthält Stickstoff; die von demselben ausgeführten Analysen, von denen die beiden ersten mit einem nicht ganz reinen, bei 158° schmelzenden Präparat angestellt sind, weisen auf die Formel $C_{11}H_{11}NO_5$, so dass, da das Hydrastinin die Zusammensetzung $C_{11}H_{13}NO_3$ besitzt, die Bildung der Säure ohne Abspaltung von Kohlenstoff vor sich gegangen ist.

I. 0.2213 g Substanz gaben 0.4558 g Kohlensäure 0.0933 g Wasser.
II. 0.2091 g Substanz gaben 0.4308 g Kohlensäure 0.0887 g Wasser.
III. 0.1953 g Substanz gaben 0.3958 g Kohlensäure 0.0790 g Wasser.
IV. 0.2485 g Substanz gaben 13 ccm Stickstoff bei 17° und 764 mm B.
V. 0.1634 g Substanz gaben 9 ccm Stickstoff bei 21° und 760 mm B.

Ber. für $C_{11}H_{11}NO_5$		Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	
C	55.69	56.17	56.19	55.27	—	—	pCt.
H	4.6	4.68	4.7	4.49	—	—	»
N	5.9	—	—	—	6.12	6.29	»

Die wässrige, mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Säure gab weder mit Silber- noch mit Bleilösung einen Niederschlag. Zur Bestimmung der Basicität wurde das Baryumsalz angewendet. Dasselbe lässt sich leicht gewinnen, wenn man die heisse, wässrige Lösung der Säure mit Baryumcarbonat sättigt, das Filtrat stark eindampft und mit Alkohol bis zur Trübung versetzt. Beim Erkalten scheiden sich feine, weisse, sternförmig gruppirte Nadeln ab, welche abgesaugt, mit Alkohol und Aether gewaschen und an der Luft getrocknet wurden.

[1]) Diese Berichte XX, 94.

Dieselben enthalten Krystallwasser, welches sie erst bei mehrstündigem Erhitzen auf 130° vollständig abgeben. Die getrocknete Substanz wurde gelöst und dann mit Schwefelsäure gefällt. Der Barytgehalt zeigt, dass die Säure einbasisch ist.

0.3363 g Substanz verloren 0.0428 g Wasser und gaben 0.1095 g Baryumsulfat.

Ber. für $(C_{11}H_{10}NO_5)_2Ba . 5H_2O$		Gefunden
H_2O	12.8	12.7 pCt.

Ber. für $(C_{11}H_{10}NO_5)_2Ba$		Gefunden
Ba	19.58	19.1 pCt.

Die Hydrastininsäure schmilzt unter Entwicklung von Kohlensäure; kocht man den festen Rückstand mit Alkohol aus, so bleibt eine kleine Menge Substanz, welche gegen 260° schmilzt, ungelöst. Aus dem Filtrat gewinnt man Krystalle, die gegen 215° schmelzen. Dieselben lösen sich in Sodalösung nicht, wohl aber in Natronlauge auf und werden durch Salzsäure daraus unverändert wieder abgeschieden.

Beim Kochen der Hydrastininsäure mit ganz verdünnter Salpetersäure geht dieselbe in einen schön krystallisirenden Körper über, dessen Schmelzpunkt bei 230° liegt. Die Discussion der Constitution der Hydrastininsäure, deren näheres Studium ich mit Hrn. stud. Lachmann in Angriff genommen habe, möchte ich noch verschieben, bis weitere Versuche vorliegen.

Berlin, chem. Abth. des pharmakolog. Instituts.

236. Heinrich Biltz und Victor Meyer: Berichtigung.

(Eingegangen am 29. März.)

In unserer Abhandlung über Dampfdichtebestimmungen bei Weissgluth (diese Berichte XXII, 727) findet sich ein Druckfehler, der eine Berichtigung an dieser Stelle nothwendig macht. Wir schrieben:

»ist die Molecularformel AgCl sicher bewiesen« —

während es im Druck lautet:

»nicht bewiesen«.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

---

237. Lothar Meyer und Karl Seubert: Berichtigung.

(Eingegangen am 15. April.)

In unserer Abhandlung: »Die Einheit der Atomgewichte« sind beim Satze die unten hervorgehobenen Worte ausgefallen, wodurch der Sinn wesentlich entstellt wurde.

S. 879, Z. 8 ff. v. o. soll es heissen:

1) Der Werth 15.96 für das Atomgewicht des Sauerstoffes, bezogen auf dasjenige des Wasserstoffes als Einheit, ist auch heute noch der am meisten verbürgte und deshalb allen übrigen für diese Grösse in Betracht kommenden vorzuziehen.

Tübingen, den 12. April 1889.

Berichtigungen:

Jahrg. XXII, No. 6, S. 833, Z. 8 v. o. lies: »keine« statt »eine«.

» » » 6, » 836, » 1—4 v. o. lies:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 & (1) \\ N & (3) \end{matrix}$$

2. Metaazotoluol

$$C_6H_4 < \begin{matrix} N & (3) \\ CH_3 & (1) \end{matrix}$$

» » » 6, » 836, » 10 v. o. lies: »Metaazoxytoluols«
statt »Metaazotoluols«.

Nächste Sitzung: Montag, 13. Mai 1889, 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. Mai 1889.

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

Seit der letzten Sitzung der Deutschen chemischen Gesellschaft hat sich ein Ereigniss vollzogen, auf welches wir, der Natur der Sache nach, vorbereitet sein mussten. Am 9. April ist der Nestor der Chemie

MICHEL-EUGÈNE CHEVREUL
in Paris

aus dem Kreise der Lebenden geschieden.

Der Vollendete hatte am 31. August 1886 seinen hundertsten Geburtstag gefeiert; er hat also ein Alter von nahezu 103 Jahren erreicht. Seit Hippokrates hat, soviel wir wissen, kein andrer Naturforscher sich eines ähnlichen Alters rühmen dürfen. Daher ist denn auch jener Geburtstag, weit über den Kreis von Chevreul's Freunden und Fachgenossen hinaus, von den Pflegern der Wissenschaft in allen Ländern mit lebhaftester Theilnahme festlich begangen worden. In der That ist auch derjenige, dem es heute obliegt, die Erinnerung an die grosse Lebensarbeit des Dahingeschiedenen in Ihrem Geiste zu erneuen, an jenem Tage mit dem ehrenvollen Auftrage betraut gewesen, den Gefeierten auf der Schwelle seines zweiten Jahrhunderts im Namen seiner akademischen Genossen zu begrüssen. Er darf es sich daher auch wohl genügen lassen, auf das Bild hinzuweisen, welches er damals von der Thätigkeit des Mannes im Dienste der Menschheit zu entwerfen versucht hat, denn was bei

jener Gelegenheit gesagt ward, um dem Gefeierten die Festfreude des Tages zu erhöhen, dürfte heute wohl auch dazu beitragen, das Bild des unserer Mitte Entrückten in Ihrem Gedächtnisse festzuhalten.

Chevreul hat auf sehr verschiedenen Gebieten der Forschung gearbeitet, wer aber über die Gesammtthätigkeit des Mannes Umschau hält, dem haften die Blicke doch zunächst an dem Theile seiner Lebensarbeit, welcher der chemischen Wissenschaft, zumal der organischen Chemie zu Gute gekommen ist. Im Vollbesitze des reichen Erwerbes, welchen das emsige Schaffen zweier Forschergeschlechter während eines halben Jahrhunderts angehäuft hat, verwirrt von der Mannichfaltigkeit und geblendet von dem Glanze ihrer Entdeckungen, versetzen wir uns heute nur mit Mühe in die Zeit zurück, in welcher Chevreul, ein fast vereinzelter Pionier, ohne andere Bundesgenossen als seinen Muth und seine Kenntniss, pfadsuchend und pfadfindend, in das unübersehbare, noch völlig unbekannte Gebiet der organischen Chemie eindrang. Von der Legion organischer Körper, über welche wir heute gebieten, waren nur wenige bekannt, und von diesen wenigen die wenigsten genauer erforscht, von der Bildung und von den Zersetzungen dieser Körper hatte man kaum eine Ahnung; nur die Methode der quantitativen Bestimmung ihrer Bestandtheile, die Elementaranalyse, war bereits Gegenstand grundlegender Arbeiten von Gay-Lussac und Thenard gewesen, welche, wie Chevreul dankbar anerkannte, nicht wenig dazu beitrugen, ihm die Wege zu ebnen. Der weiteren Vervollkommnung der Elementaranalyse war seine erste Sorge gewidmet. Mit diesem mächtigen, von seiner Hand weiter ausgebildeten Hülfsmittel ausgerüstet begann er die ewig denkwürdigen Untersuchungen über die Fettkörper thierischen Ursprungs, deren Ergebnisse er in dem Maasse, als die Arbeit fortschritt, in einer Reihe glänzender Abhandlungen niederlegte, um sie später, nach Verlauf eines Jahrzehends, in einem monumentalen Werke: »Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale« zu vereinigen.

Mit lebhaftem Interesse lesen wir noch heute dieses klassische Buch, ungewiss, ob wir mehr die jahrelange Ausdauer bewundern sollen, welche diese endlose Reihe von That-

sachen eine nach der andern feststellte, oder den Scharfsinn, welcher es verstand, die Summe des Thatsächlichen, unter einem gemeinschaftlichen Gesichtspunkte zusammengefasst, zu einem wissenschaftlichen Ganzen zu verarbeiten. Zum ersten Male fällt ein Lichtstrahl in das Dunkel, welches noch immer die Fettkörper und ihre fundamentale Umbildung, den Verseifungsprocess, umhüllte. Die Beziehungen, in denen Fette verschiedenen Ursprungs zu einander stehen, waren noch völlig unbekannt. Die epochemachende Entdeckung des Glycerins, welches Scheele schon ein Vierteljahrhundert früher, als Chevreul seine Untersuchungen begann, aus den Fettkörpern isolirt hatte, war — seltsam genug! — auf die Ansichten der Chemiker über den Verseifungsprocess ohne Einfluss geblieben; auch die weit ältere, schon in der Mitte des vorigen Jahrhunderts gemachte, so wichtige Beobachtung Geoffroy's, dass die durch Säuren aus einer Seife abgeschiedene Fettsubstanz ganz andere Eigenschaften besitzt, als das Fett, welches die Seife geliefert hat, war gänzlich in Vergessenheit gerathen. Allgemein betrachtete man die Seifen schlechthin als Verbindungen der Fette mit den Alkalien. Erst durch Chevreul's Arbeiten wurde der Schleier gehoben. Seine Untersuchungen zeigten, dass die Fettkörper im Wesentlichen Mischungen zweier chemischer Verbindungen sind, welche sich im Verseifungsprocesse unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Glycerin und Fettsäuren spalten. Namen, wie Stearin und Stearinsäure, Oleïn und Oelsäure, heute in der Sprache der Wissenschaft und der Industrie alteingebürgerte Bezeichnungen, klangen den Chemikern zum ersten Male in die Ohren. Die Constitution der Fettkörper, das Wesen des Verseifungsprocesses, die Natur der Seife lag plötzlich klar vor ihren Augen. Mit Staunen finden wir alle diese Ergebnisse seiner Forschung, die Quintessenz unseres heutigen Wissens in diesem Gebiete, auf einer einzigen Seite seines grossen Werkes zusammengedrängt. Die chemische Generation der Gegenwart, welcher die von Chevreul erkannten Wahrheiten längst in Fleisch und Blut übergegangen sind, kann sich kaum mehr eine Vorstellung von dem Eindrucke machen, welchen jene Enthüllungen in den Gemüthern seiner damaligen Zeitgenossen hervorriefen; war doch die Fülle mannichfaltiger, oft scheinbar im Widerspruche mit einander stehender Beobachtungen über Fette und Seifen,

welche langjährige Erfahrung angehäuft hatte, mit einem Male verständlich geworden!

Es liegt in dem Wesen grosser Entdeckungen, dass sie stets ein Gefolge anderer Entdeckungen nach sich ziehen, und so hat denn auch das Licht, welches Chevreul über sein eigenes Arbeitsfeld ausgegossen hat, die Leuchte entzündet, welche anderen Forschern auf benachbartem Gebiete den Pfad erhellen sollte. Die bahnbrechenden Untersuchungen von Dumas und Boullay über die zusammengesetzten Aether, Berthelot's klassische Abhandlung über die Natur des Glycerins, die glänzende Entdeckung des Glycols, mit welcher Wurtz die Wissenschaft beschenkt hat, alle diese Arbeiten, wie unbedingt ein Jeder Selbständigkeit und Eigenart derselben anerkennen muss, erscheinen gleichwohl als Früchte des Baumes, welchen Chevreul gepflanzt hat. Auch wird man es nicht Zufall nennen, dass es gerade der Boden von Frankreich gewesen ist, welcher diese herrlichen Früchte gezeitigt hat; stand doch den französischen Gelehrten sein grosses Beispiel näher vor Augen, als denen anderer Nationen, und konnten doch die mächtigen Eindrücke, die sie aus dem persönlichem Verkehre mit ihm schöpften, nicht ohne Einfluss auf die Wahl ihres Arbeitsfeldes und die Richtung der Wege bleiben, welche sie bei dem Anbau desselben einschlugen! Aber in viel grösserem Umfange, weit über die Grenzen Frankreichs hinaus, ist der Einfluss seiner Forschungen zur Geltung gelangt. Die von Chevreul inaugurirte Methode, die Natur organischer Körper durch die Einwirkung mächtiger chemischer Agentien zu erschliessen, hat sich überall, wo das Studium der organischen Chemie in Aufnahme gekommen ist, schnell eingebürgert. In unserem Vaterlande zumal hat die glückliche Verwerthung dieser Methode, welche uns in den grossen Untersuchungen Liebig's und Wöhler's unverkennbar entgegentritt, die Wissenschaft epochemachend gefördert.

Und auch nach anderer Seite hin haben Chevreul's Arbeiten ein grosses Beispiel gegeben. Niemals hat die in stiller Zurückgezogenheit der Beobachtung der Natur gewidmete Thätigkeit auch auf dem geräuschvollen Markte des Lebens einen glänzenderen Triumph gefeiert! Niemals ist die Wahrheit eindringlicher bezeugt worden, dass die selbstlose Pflege der Wissenschaft früher oder später eine Ernte der

Erkenntniss reift, welche, indem sie auch den materiellen Bedürfnissen Befriedigung gewährt, der ganzen Menschheit zu Gute kommt!

Wohl wandelte Chevreul auf den lichten Höhen der Forschung, als er, ausschliesslich im Dienste der Wahrheit, seine Ziele verfolgte; allein das Gebiet, dessen Eroberung wir ihm danken, liegt andererseits auch wieder nur einen Schritt von dem betretenen Wege des Alltagslebens ab, und es wäre seltsam gewesen, wenn sich der Gewerbefleiss nicht alsbald bemüht hätte, die Ergebnisse seiner Studien den Anforderungen der Praxis dienstbar zu machen. In der That begegnen wir denn auch schon nach kurzer Frist den mächtigen Anläufen einer neuen Industrie, welche, auf seinen Beobachtungen fussend, sich bald, weit über seine kühnsten Erwartungen hinaus, in stetig wachsendem Umfange entfalten sollte. Die Industrie der Stearinsäurekerzen, in deren Förderung wir nunmehr Chevreul in Gemeinschaft mit seinem Freunde Gay-Lussac eintreten sehen, bildet eine Aera in der Geschichte der Beleuchtung. Nur den Aelteren der heutigen Generation ist die missfarbige, unliebsamen Duft verbreitende Talgkerze noch in der Erinnerung, weich und zerfliesslich, während des Brennens unablässiger Wartung bedürfend und gleichwohl nur eine trübe, russende Flamme entsendend. An die Stelle der Talgkerze war mit einem Male die blendend weisse, geruchlose Stearinsäurekerze getreten, klingend hart, und ohne jedwede Nachhülfe mit hellleuchtender Flamme verbrennend. Aus Chevreul's Händen hatte die dankbare Welt eine der Wachskerze ebenbürtige Lichtquelle empfangen, welche dem schon weit verbreiteten Gaslichte die Herrschaft streitig machen konnte und auch von der Zukunftsbeleuchtung, dem elektrischen Lichte, nicht bedroht erscheint.

Wenn wir heute auf die reiche Lebensarbeit des Mannes zurückblicken, so wird sich unser Auge vielleicht mit Vorliebe diesen unvergleichlichen Erfolgen zulenken, allein in unserem Gedächtniss taucht gleichzeitig die Erinnerung an mannichfache andere Forschungen auf, welche unsere Theilnahme nicht minder in Anspruch nahmen. Wir gedenken zumal der nahen Beziehung zu den textilen und tinctorialen Industrieen, welche, diesen Forschungen entsprossen, den französischen Gelehrten schon frühzeitig an die Spitze eines dem interessantesten Zweige des Kunstgewerbes gewidmeten Institutes

geführt hat. Allbekannt ist es, welche Vollendung die Technik der Gobelins, zumal nach der coloristischen Seite hin, durch Chevreul's Wirksamkeit an dieser Stelle erreicht hat, allbekannt aber auch die Summe von wissenschaftlichen Erfahrungen über Farben und Färben, welche er an derselben Stelle einzusammeln Gelegenheit fand. Niemand wird den Einfluss leugnen wollen, welchen die Wechselwirkung zwischen Wissenschaft und Industrie auf die Gestaltung der Lebensbedingungen in unserem Jahrhunderte geübt hat. Niemand wird aber auch verkennen, dass diese Verbrüderung zweier scheinbar so entgegengesetzter Kundgebungen des menschlichen Geistes gerade durch Chevreul's folgenschweres Eingreifen in die Technologie der Fettkörper wesentlich erweitert und befestigt, durch seine fördernde Thätigkeit auf dem Gebiete der Textilindustrie von Neuem besiegelt worden ist.

Beim Abschlusse eines so fruchtbringenden Daseins ist es uns Allen Bedürfniss gewesen, auf die ruhmvoll durchmessene Laufbahn des Mannes zurückzuschauen; aber nur an wenigen besonders leuchtenden Punkten, und auch nur im Fluge, durften unsere Blicke haften. Wer ein volles Bild von Chevreul's reichem Leben gewinnen wollte, der müsste den Strom der von ihm geübten schöpferischen Thätigkeit seinem ganzen Laufe nach verfolgen, wie er erfrischend und befruchtend sich über alle Theile der Chemie und der angrenzenden Wissenschaften ergossen hat, — der müsste den ungezählten Einzelforschungen nachgehen, in denen er die Natur verschiedener Mineralien und vieler Salze, sowie die Zusammensetzung zahlreicher organischer Materien festgestellt hat, — er müsste in seine chemisch-physiologischen Arbeiten eindringen, durch welche unsere Kenntniss der wichtigsten Secrete des thierischen Organismus so nachhaltig gefördert worden ist, in seine den mannichfaltigsten Fragen der öffentlichen Gesundheitsflege gewidmete Thätigkeit, — er müsste dem Forscher auf den Streifzügen in das Grenzgebiet zwischen Chemie und Physik begleiten, welche einen Einblick in die Gesetze der Farbencontraste vermittelt und die systematische Bestimmung und Benennung der Farben gelehrt haben, — er müsste seine Vorträge über die chemische Grundlage der Färberei studiren, — er müsste sich in die Zeit zurückversetzen, in welcher die Nebel schwindelhafter Wahnvorstel-

lungen, von der Mode aufgewirbelt, die Geister zu umhüllen drohten, die aber alsbald zerstoben, als Chevreul, das Buch der Geschichte in der Hand, seine Zeitgenossen die Verirrungen der Gegenwart in dem Spiegel der Vergangenheit erkennen liess. Mit dem so gewonnenen Bilde seiner umfassenden Lebensarbeit vor Augen würde er aber auch den Namen Chevreul an hervorragender Stelle in der Liste jener grossen Männer verzeichnet haben, denen Frankreich seinen hohen wissenschaftlichen Ruhm zu danken hat.

Noch liegt mir die schmerzliche Pflicht ob, der Gesellschaft den Verlust eines hochgeschätzten Ehrenmitgliedes anzuzeigen. Am 19. April ist uns

Hr. Dr. WARREN DE LA RUE
in London

durch den Tod entrissen worden. Ich muss mich heute auf diese einfache Anzeige beschränken. In dem Dahingeschiedenen betraure ich einen theuren Jugendfreund, der frühzeitig und wiederholt mit klarem Geiste und mit wohlwollender Hand in den Gang meiner Schicksale eingegriffen hat, und dem ich mich für selbstlos gewährten Rath und nie erlahmende Hülfe auf dem Gebiete der Wissenschaft wie auf den vielfach verschlungenen Pfaden des Lebens zu unauslöschlichem Danke verpflichtet fühle. Die Nachricht von dem Tode meines Freundes ist mir erst wenige Augenblicke vor dem Beginn der Sitzung geworden, und schmerzlich bewegt von dieser Trauerkunde, die mich völlig unvorbereitet traf, würde ich mich vergeblich bemühen, die Erinnerungen an den verlorenen Freund, die endlos auf mich einstürmen, hinreichend zu ordnen, um Ihnen schon heute, wenn auch nur in dürftigstem Umrisse, ein Bild seines inhaltreichen Lebens zu geben. Aber auch dem nicht mehr in dem ersten Schmerzgefühl der plötzlichen Trauer Befangenen würde es schwer fallen, den Mann in seiner seltenen Vielseitigkeit zur Anschauung zu bringen.

Obwohl an der Spitze einer grossartigen, der ornamentalen Verarbeitung des Papiers gewidmeten Industrie, welche, nach weit auseinander laufenden Richtungen der Gewerbethätigkeit sich verzweigend, die ungetheilte Kraft eines Mannes

in Anspruch zu nehmen schien, hat Warren De La Rue gleichwohl noch Zeit gefunden, sich nacheinander und nebeneinander mit der Mechanik, mit der Chemie, mit der Physik, mit der Photographie, mit der Astronomie zu beschäftigen, auf einem jeden dieser verschiedenen Arbeitsgebiete namhafte Erfolge erzielend. Den »Berichten« wird eine eingehende Darlegung dieser mannichfaltigen Wirksamkeit aus berufenster Feder nicht fehlen! Wir Alle denken dabei an De La Rue's langjährigen Freund und Mitarbeiter Dr. Hugo Müller. Hier sei nur flüchtig und beispielsweise an einige seiner wichtigen Arbeiten erinnert; so an die kurz nach der Postreform durch Sir Rowland Hill von De La Rue erfundene sinnreiche Maschine zur Faltung von Briefumschlägen, an seine Untersuchung der Cochenille, an seine in Gemeinschaft mit dem eben genannten Freunde angestellten Versuche über die Entladung einer kolossalen Chlorsilber-Batterie, an seine Riesenphotographien des Mondes, welche das allgemeinste Interesse der gebildeten Welt in Anspruch nahmen, an seine Mitwirkung bei der Erforschung der Sonnenfinsterniss vom 18. Juli 1860.

Warren De La Rue war am 18. Januar 1815 auf Guernsey, einer der grossen englischen Canalinseln, geboren. Er stammte aus einer der vielen dort ansässigen französischen Familien. Diesem Umstande ist es wohl zuzuschreiben, dass in dem seltenen Manne gleichzeitig die edlen Charakterzüge der beiden grossen Nationen, der englischen wie der französischen, in vollendeter Form zum Ausdrucke gelangten.

Von einer vornehmen Einfachheit der Sitte, von wahrer Nächstenliebe erfüllt, stets bereit den reichen Schatz seiner Erfahrung den Bestrebungen Anderer neidlos und unverkürzt zu Gute kommen zu lassen, über die grossen Mittel, welche ihm die Erfolge seiner fabrikatorischen Thätigkeit gewannen, mit unbegrenzter Freigebigkeit im Dienste der Wissenschaft oder zur Unterstützung Nothleidender verfügend, hat sich Warren De La Rue, ganz abgesehen von dem Ruhme seiner wissenschaftlichen Leistungen, weit über den Kreis seiner Familie und seiner zahlreichen persönlichen Freunde hinaus, in dem Gedenken der Menschen eine bleibende Stätte gegründet.

Die Anwesenden, das Andenken der Dahingeschiedenen ehrend, erheben sich von ihren Sitzen.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Udrańszky, Dr. Ladislaus von, } Freiburg i. B.;
Autenrieth, Dr. Wilh., }
Pastrovich, Peter, Liesing b./Wien;
Blank, P., } Berlin;
Sowiński, W. v., }
Drossbach, Paul, }
Matzdorff, Albert, } Breslau;
Hoeppe, Georg, }
Koefoed, J., Kopenhagen;
Niemilowicz, Dr. Ladislaus, Wien;
Bodewig, Anton, }
Insinger, Friedr. Gust., } Aachen;
Hagemann, Theod., }
Irish, William M., }
Ballantine, John H., }
Young, Stewart W., }
Kortright, Frederic L., } Cornell University, Ithaca, N.-Y., U. S. A.;
Viall, William A., }
Mac Kay, Philip A., }
Jessel, Henry, }
Bensley, Charles S., }
Bauer, Emil, Kolin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Cullen, William, Anderson's College, Glasgow (durch W. Dittmar und A. Kling);
Jolles, Dr. A. F., Türkenstrasse 21, Wien (durch R. Wegscheider und J. Herzig);
Steiger, Otto, }
Tupolski, Alexander, }
Burn, J. T. W., } Lab. d. Polytechnikums Zürich (durch G. Lunge und R. Paganini);
Isler, Max, }
Stöcker, Hermann, }
Gerlicz, Oscar, }
Dzierzgowski, S., }
Rimbach, Dr. E., Eisenachstrasse 7 I, Berlin W. (durch F. Mylius und W. Will);
Combes, Dr. Alphonse, 13 Rue le Verrier, Paris (durch L. Claisen und C. Beyer);

Bach, Karl, Magdeburgerstr. 31 I, Jung, A., Paulstr. 9, } Berlin (durch C. Liebermann und A. Bistrzycki);

Bach, Auguste, préparateur et Chem. général à la faculté des Sciences, Avenue de Saxe 64, Lyon (durch A. Kreiss und J. Weirich).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

23. v. Fehling, Neues Handwörterbuch der Chemie. Fortges. von C. Hell. Bd. V. Lfrg. 12 (Pyridincarbonsäuren — Quecksilber). Braunschweig 1889.
610. Noyes, Wm. A., The elements of qualitative analysis. Terre haute, Ind. 1887.
611. Vortmann, G., Anleitung zur chemischen Analyse organischer Stoffe. I. Hälfte. Leipzig und Wien 1889.
612. Hilger, A., Mittheilungen aus dem pharmaceutischen Institute und Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen. I. Heft. München 1889.
179. Anzeigen der Akademie der Wissenschaften in Krakau No. 1—3 (1889).

Der Vorsitzende: A. W. Hofmann.

Der Schriftführer: I. V. W. Will.

Mittheilungen.

238. J. V. Janovsky: Ueber Azoxytoluole.

(Eingegangen am 4. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In der vorläufigen Mittheilung, welche ich im ersten Hefte (diese Berichte XXII, 40) veröffentlichte, habe ich am Schlusse die Vermuthung ausgesprochen, dass die zwei Azoxytoluole, welche durch Reduction des Paranitrotoluols mit Zinkstaub und wässeriger Natronlauge entstehen, entweder eine eigene Art der Isomerie darbieten, oder aber dass die Constitution dieser Azoxykörper eine andere ist als die des Azoxybenzols, oder endlich dass bei der Reduction eine Umlagerung stattgefunden hat und eines dieser Azoxytoluole ein asymmetrisches ist. Von den bislang gekannten Azoxytoluolen hat das Orthoazoxytoluol und Metaazoxytoluol, letzteres erhalten aus Metanitrotoluol [1]), zweifellos eine symmetrische Structur.

[1]) Diese Berichte VI, 834. Buchka und Schächtebeck, Reductionsproducte des Metanitrotoluols.

Ich versuchte nun die Structur durch völligen Abbau mit Zinn und Salzsäure zu bewerkstelligen.

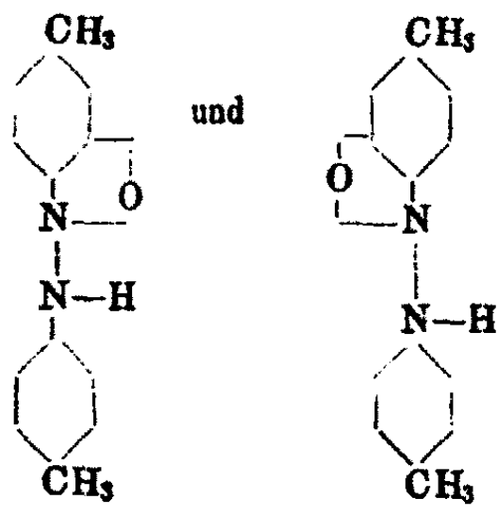
Das α-Azoxytoluol (Schmelzpunkt 70° C.) wurde in Spiritus von 90 pCt. gelöst, rauchende Salzsäure hinzugefügt und unter Erwärmen die nöthige Zinnmenge eingetragen. Die Reduction geht glatt vor sich und nach circa 1stündigem Erwärmen am Wasserbade ist dieselbe beendet. Nach dem Entzinnen mit Schwefelwasserstoff wurde das Hydrochlorat der Base abgeschieden und krystallisirt. Bei dem Abbau resultiren perlmutterglänzende Blätter vom Schmelzpunkt 230° C. Die mit Natronlauge abgeschiedene Base ist fest, schmilzt bei 44—45° C. und ihr Acetylderivat bei 147° C. ist somit Paratoluidin. Das Hydrochlorat erschien völlig homogen und konnte auch neben Paratoluidin weder Ortho- noch Metatoluidin nachgewiesen werden. Die Ausbeute ist nahezu theoretisch.

Da nur Paratoluidin gebildet wird, so muss die Structur des Azoxykörpers eine symmetrische sein.

Der Abbau des β-Azoxytoluols (Schmelzpunkt 75° C.) liefert unter gleichen Umständen ebenfalls nur Paratoluidin, auch da fand ich den Schmelzpunkt des Acetylderivates 147° C.

Aus diesen angeführten Thatsachen geht hervor, dass eine Umlagerung während der Reduction nicht stattgefunden hat. Eine geometrische Isomerie nach unseren heutigen Begriffen ist bei einem Körper der Formel

auch nicht denkbar. Es bleibt somit nur die Annahme übrig, dass die Structur der Azoxytoluole aus Paranitrotoluol eine abweichende ist von der Structur des Azoxybenzols, und dass der Sauerstoff nicht beide Stickstoffatome verkettet. Ich bin weit entfernt davon, beiliegendes Schema als endgültig anzusehen, da meine Versuche diesbezüglich noch lange nicht abgeschlossen sind — es ist aber denkbar, dass die Azoxykörper der Formel



entsprechen, wodurch erklärt wäre, dass, obgleich beide Paratoluidin beim Abbau liefern, beide Körper eine geometrische Isomerie besitzen können.

Dass den Azoxykörpern aus Paranitrotoluol eine andere Lagerung zu Grunde liegt als dem Azoxybenzol, geht aus ihrem Verhalten gegen Reductionsmittel hervor. Während z. B. Azoxybenzol mit einer alkoholischen Lösung von Zinndichlorid in der Kälte gar nicht angegriffen wird, in der Wärme aber sogleich in Anilin sich spaltet[1]), reagirt alkoholisches Zinndichlorid auf α-Azoxy- und β-Azoxytoluol so, dass eine Entfärbung eintritt und beim Zusatz von Wasser fast farblose Nadeln gefällt werden, deren Schmelzpunkte 67° C. bezw. 70° C. sind und die kein Hydrazotoluol (Schmelzpunkt 126°) sind. Nun könnte aber, wenn die Structur $-\underset{\diagdown O \diagup}{N}-N-$ der Stickstoffsauerstoffgruppe ist, nur entweder Azotoluol oder Hydrazotoluol, oder endlich, was am wahrscheinlichsten wäre, p-Tolidin[2]) durch Umlagerung entstehen; diese Körper entstehen aber nicht. In der nächsten Zeit werde ich über die eigenthümlichen Reductionsproducte Einiges veröffentlichen können, das über ihre Natur Aufschluss giebt.

Es handelte sich darum, noch Derivate der Azoxytoluole zu studiren, um ihr Verhalten gegen Reagenzien kennen zu lernen.

Bromderivate des α-p-Azoxytoluols.

Das α-Azoxytoluol wurde in Eisessig gelöst und nach und nach die berechnete Menge von Brom, die zur Bildung eines Monosubstitutionsproductes nöthig ist, eingetragen. Nach einigen Stunden ist die Reaction beendet. Das Product wird mit Wasser gefällt und dann aus Alkohol umkrystallisirt; dabei resultirt zuerst ein schwerlösliches Monobromazoxytoluol und aus der Mutterlauge bei freiwilligem Verdunsten ein zweites Bromderivat.

Das Monobromazoxytoluol ist gelb, tafelförmig, monosymmetrisch, in heissem Alkohol und Petroleumäther leicht löslich, ebenso in kaltem Aceton und Aether. Die krystallographischen Bestimmungen gaben: $oP . \infty \breve{P}_2 . \infty P \infty$. Aus Eisessig umkrystallisirt zeigt es den Schmelzpunkt 93° C.

Die Analyse ergab:

AgBr = 0.195 in 0.315 g Substanz = 26.34 pCt., die theoretische Menge ist für Monobromazoxytoluol = 26.18 pCt.

Zur Ermittelung der Stellung des Broms gegen die Azogruppe wurde das Bromproduct mit Zinn und Salzsäure nach der üblichen

---

[1]) Siehe auch Schmidt u. Schulz, Annal. d. Chem. 207.

[2]) Letzteres entsteht leicht, wenn eine alkoholische Zinnchlorürlösung auf p-Azotoluol einwirkt.

Methode abgebaut. Es resultirte neben Paratoluidinhydrochlorat ein sehr schwerlösliches in Nadeln krystallisirendes salzsaures Salz, dessen Schmelzpunkt 226°C. gefunden wurde [1]). Zum Vergleich wurde das Hydrochlorat des Metabromtoluidins (1,-3,-4) und Orthobromtoluidins (1,-2,-4) genommen. Das Hydrochlorat des ersteren ist völlig identisch mit dem durch Abbau erhaltenen und ist somit die Structur wohl

da die Base Metabromparatoluidin ist.

Aus der alkoholischen Mutterlauge dieses Bromides krystallisiren prächtige orangerothe Krystalle, die in sternförmigen Gruppen anschiessen. Dieselben zeigen einen Schmelzpunkt von 63°C. und sind monosymmetrisch (. m P ∞ . ∞ P₂ ∞ P ∞.) nach einer Mittheilung des Hrn. Hofrath v. Zepharovich [2]).

Von dem Bromid wurden viele Analysen gemacht, da es immer auffallend niedrige Bromwerthe lieferte, aber alle Analysen gaben ein und dasselbe Resultat. Die letzte Analyse welche dem Mittel am nächsten steht, gab:

AgBr = 0.142 in 0.410 g Substanz, woraus sich Brom = 14.74 pCt. berechnet statt 14.94, die anderen Analysen gaben 14.59, 14.92, 15.03 pCt.

Der Bromgehalt führt zu der Formel $C_{28}H_{27}.Br.N_4O_2$, also kommt auf zwei Moleküle Azotoluol ein Atom Brom.

Einwirkung von Brom auf β-para-Azoxytoluol.

Das β-Azoxytoluol liefert unter gleichen Umständen, mit Brom behandelt, ebenfalls zwei Bromproducte, von denen das zweite identisch ist mit dem oben angeführten Körper $C_{28}H_{27}BrN_4O_2$. Das β-Monobromproduct krystallisirt in gelben flachen (monosymmetr.) Prismen, deren Schmp. 88° C. ist. Die Analyse gab 26.19—26.24 Brom. Auch dieser Körper ist in Petroleumäther, Aether, Aceton leicht löslich, Alkohol nimmt ihn schwer auf.

Wenn die Erwärmung der Eisessiglösung lange fortgesetzt wird, so spaltet sich das Azoxytoluol und es krystallisirt ein Bromadditionsproduct des Azotoluols in rubinrothen grün schillernden Krystallen heraus, welches an der Luft zu einem Pulver zerfällt unter Abgabe von Brom. Durch Umkrystallisiren des Pulvers aus Alkohol resultirt Paraazotoluol. Der Abbau mit Zinn und Salzsäure des β-Monobromazoxytoluols ergiebt ein bei 203—203° C. schmelzendes Hydrochlorat.

---

[1]) Das Salz bräunt sich schon bei 210° C.

[2]) Siehe auch über α-Monobromid v. Zepharovich, Zeitschrift für Krystallographie XV, S. 214.

Die Base konnte nicht fest erhalten werden. Dem Hydrochlorat nach zu schliessen, ist sie Orthobrom-paratoluidin[1]). Mit Beibehaltung der bislang angenommenen Formel der Azoxytoluole entspricht die Formel:

dem *β*-Bromazoxytoluol.

Schliesslich sei erwähnt, dass Salpetersäure von 1.4 Dichte das *α*-Azoxytoluol in ein Mononitroderivat verwandelt, welches bei 51° C. schmilzt und in goldgelben asymmetrischen Prismen krystallisirt, während *β*-Azoxytoluol rothe Nadeln liefert, die bei 82° C. schmelzen.

Rauchende Salpetersäure liefert asymmetrische gelbe Krystalle eines Nitroproductes, dessen Schmp. 195—196° C. ist; beide Azoxytoluole liefern mit rauchender Säure dasselbe Nitroderivat.

Ueber die Reductions- oder Hydroproducte beider Azoxytoluole sind Versuche im Gange.

Reichenberg. Analyt. Laborat. der k. k. Staatsgewerbeschule.

---

239. D. S. Hector: Ueber die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Monophenylthioharnstoff.

[Vorläufige Mittheilung.]

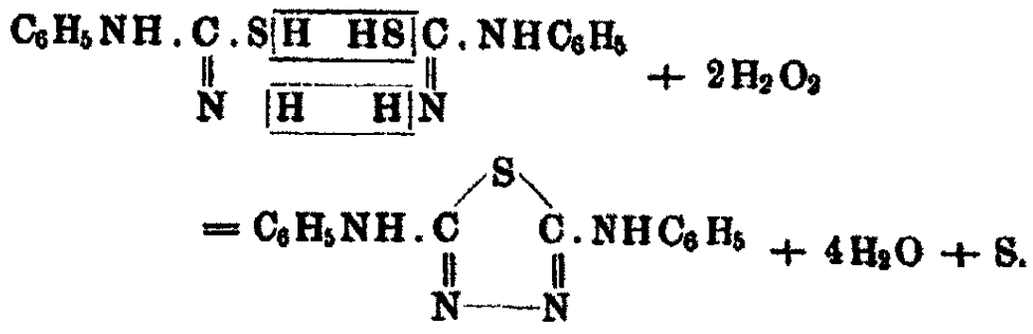
(Eingegangen am 27. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Cleve mit den Derivaten des Monophenylthioharnstoffs und in der letzten Zeit mit dessen Verhalten zu oxydirenden Mitteln beschäftigt, habe ich kürzlich im Wasserstoffsuperoxyd ein ausgezeichnetes Mittel gefunden, um dem Monophenylthioharnstoff theilweise Harnstoff und auch Schwefel zu entziehen, dabei die Bildung eines interessanten Products veranlassend, das mit aller Wahrscheinlichkeit einen fünfgliedrigen Kern aus Kohlenstoff,

---

[1]) Diese Berichte XXI, p. 1218.

Stickstoff und Schwefel enthält. Die Reaction wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:



Die neugebildete Verbindung, die mit salpetriger Säure, Eisenchlorid oder alkoholischer Jodlösung, wenn auch mit geringerer Ausbeute gleichfalls dargestellt werden kann, wird nach Widman's Terminologie Dianilidooiazothiol genannt.

Es lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{14}H_{19}N_4S$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
C	62.69	62.42	62.46	62.63	—	—	—	pCt.
H	4.48	4.80	5.15	4.85	—	—	—	»
N	20.90	—	—	—	21.37	21.00	—	»
S	11.94	—	—	—	—	—	11.85	»

Die Analysen sind mit nach verschiedenen Methoden dargestelltem Material ausgeführt. Das Material zu den Analysen I, II und VI wurde mit salpetriger Säure, dasjenige zur Analyse III mit alkoholischer Jodlösung und zu den Analysen IV und V mit Wasserstoffsuperoxyd dargestellt. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 181°.

Der Oxydationsprocess wird folgendermaassen ausgeführt: 5 g Monophenylthioharnstoff werden auf dem Wasserbade in einer Mischung von gleichen Theilen kochenden Wassers und Alkohols — des letzteren um das Auflösen zu beschleunigen — gelöst, einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure zugesetzt und dann 40—50 g 3 procentiger Wasserstoffsuperoxydlösung in drei oder vier kleineren Portionen mit einigen Minuten Zwischenzeit in die Flüssigkeit eingetragen. Nach dem Zusatze des Wasserstoffsuperoxyds trübt sich die Lösung von ausgeschiedenem Schwefel, der nach der Beendigung der Operation, welche davon gekennzeichnet wird, dass eine kleine abfiltrirte Probe der Flüssigkeit mit Wasserstoffsuperoxyd keine Trübung mehr giebt, auf dem Boden des Kolbens sich in Klumpen angesammelt hat. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird noch warm mit Alkali neutralisirt, wobei eine reiche krystallinische Fällung erhalten wird. Diese Fällung, die durch Lösen in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und Fällung mit Alkali oder am liebsten durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol gereinigt wird, ist Dianilidooiazothiol. Die Reaction verläuft ganz

nach obiger Gleichung; der aus 5 g Monophenylthioharnstoff erhaltene Schwefel wurde in vier Fällen gewogen und betrug allemal wie berechnet circa 0.5 g. Nebenproducte werden nicht gebildet.

Das Dianilidooiazothiol ist eine Base, löst sich leicht in verdünnten Mineralsäuren und wird aus der Lösung mit Alkali wieder ausgefällt. Es ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol oder Benzol sehr schwer löslich, ziemlich leicht löst es sich aber in heissem Alkohol, aus dessen Lösung es nach Erkalten in weissen Nadeln auskrystallisirt. In Eisessig ist es leichtlöslich. Die Verbindung hat aller Wahrscheinlichkeit nach die oben erwähnte Constitution. Sie giebt beim Kochen mit Silbernitrat kein Schwefelsilber. Mit Chlorwasserstoffsäure oder Zink in alkoholischer Lösung wird Schwefelwasserstoff abgegeben und ein Oel gebildet, das beim Wasserzusatz zu der Alkohollösung ausfällt, aber noch nicht untersucht ist.

Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure geben in Wasser und Alkohol äusserst leichtlösliche Salze, die ich noch nicht krystallisirend erhalten habe. Das salpetersaure Salz krystallisirt dagegen leicht aus Wasser in sternförmigen Drusen.

Es lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{14}H_{12}N_4S, HNO_3$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	50.75	50.07	—	pCt.
H	3.93	4.01	—	»
N	21.15	—	21.44	»

Kaliumchromat giebt eine in Wasser und Alkohol unlösliche gelbe Fällung; mit Pikrinsäure wird gleichfalls ein aus Alkohol krystallisirendes gelbes Salz erhalten.

Wird zu einer Lösung der Base in verdünnter Chlorwasserstoffsäure eine wässrige Platinchloridlösung zugesetzt, so fällt ein krystallinischer Niederschlag aus; er ist eine Verbindung zwischen zwei Molekülen Base und einem Molekül Platinchlorid. Die Formel ist somit $(C_{14}H_{12}N_4S, HCl)_2 . PtCl_4$. Die Verbindung ist in Wasser und Alkohol unlöslich.

Eine Platinbestimmung gab:

	Berechnet für $(C_{14}H_{12}N_4S, HCl)_2 . PtCl_4$	Gefunden
Pt	20.61	20.88 pCt.

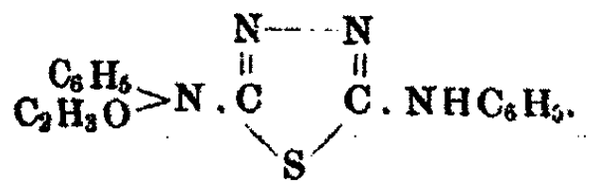
Wird eine alkoholische Lösung der Base mit Silbernitrat gekocht, so fällt kein Schwefelsilber aus, beim Erkalten der Lösung scheiden sich kleine körnige Krystalle aus. Die Verbindung hat die Formel: $C_{14}H_{12}N_4S . AgNO_3 + H_2O$ und ist sehr schwerlöslich in heissem Alkohol. Die Krystalle werden von Sonnenlicht geschwärzt und verpuffen beim Erhitzen.

Die Krystalle gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{14}H_{19}N_4S.AgNO_3$	Gefunden
C	38.35	38.53 pCt.
H	2.75	3.39 »
Ag	24.6	23.30 »

Der etwas kleiner gefundene als berechnete Gehalt an Silber dürfte darauf beruhen, dass die Substanz beim Erhitzen verpuffte.

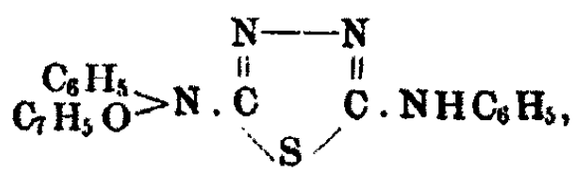
Quecksilberchlorid giebt auch ein weisses unlösliches Doppelsalz.

Acetyldianilidooiazothiol, 

Diese Verbindung wird leicht erhalten beim Lösen von Dianilidooiazothiol in Acetanhydrid; beim Erkalten der Lösung krystallisirt das Acetylderivat in glänzenden Nadeln heraus. Schmelzpunkt 233°.

Eine Stickstoffbestimmung gab:

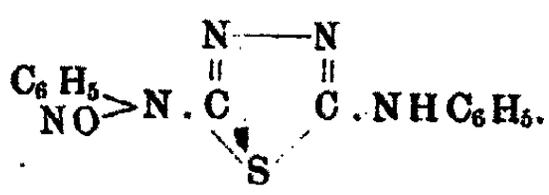
Berechnet für $C_{16}H_{14}N_4SO$	Gefunden
N 18.1	18.5 pCt.

Benzoyldianilidooiazothiol, 

wird in gleicher Weise durch Kochen mit Benzoylchlorid erhalten. Es krystallisirt in weissen Blättchen. Schmelzpunkt 238°.

Eine Stickstoffbestimmung gab:

Berechnet für $C_{21}H_{16}N_4SO$	Gefunden
N 15.05	15.27 pCt.

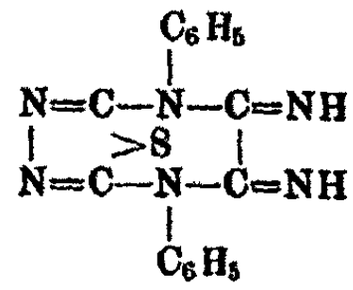
Nitrosodianilidooiazothiol, 

Wird zu einer Lösung von 1 Molekül Dianilidooiazothiol in verdünnter Chlorwasserstoffsäure 1 Molekül in Wasser gelöstes Kaliumnitrit zugesetzt, so scheidet sich nach einigen Augenblicken die Nitrosoverbindung als ein grünes, beim Trocknen gelb werdendes Pulver aus. Es ist in Wasser und Alkohol unlöslich, verpufft lebhaft beim Erhitzen; beim Erhitzen im Schmelzröhrchen trat die Verpuffung bei 179° ein.

Die Verbindung lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{14}H_{11}N_5SO$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	56.56	56.08	—	pCt.
H	3.70	3.98	—	»
N	23.57	—	23.84	»

Dianilidoosazothiolcyanid,



Diese Verbindung scheidet sich, wenn Cyangas in eine warme Alkohollösung von Dianilidooiazothiol eingeleitet wird, bei deren Erkalten aus. Es krystallisirt aus heissem Alkohol, worin es ziemlich löslich ist, in schönen, glasfadenähnlichen, verfilzten Nadeln heraus. Es löst sich in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und fällt beim Zusatz von Alkali heraus.

Es lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{16}H_{12}N_6S$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	60.00	59.55	—	pCt.
H	3.75	3.96	—	»
N	26.25	—	26.52	»

Ein Versuch, die Imidgruppen durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure durch Sauerstoff zu ersetzen, gelang nicht; das Cyanid krystallisirte beim Erkalten unverändert aus.

Ich beabsichtige, das Studium der Oiazothiolverbindungen und anderer nach dieser Methode in Aussicht stehender Homologen nach verschiedenen Richtungen hin fortzusetzen, und behalte ich mir dieses Forschungsgebiet vor.

Upsala, im April 1889. Universitätslaboratorium.

240. L. Aronstein und A. F. Holleman: Ueber die directe Ueberführung von Derivaten des Acetylens in die des Aethylens durch Addition von Wasserstoff.

(Eingegangen am 7. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In dieser Zeitschrift[1]) theilten wir mit, dass es gelingt, Tolan durch Behandlung mit Natrium und Methylalkohol und ebenso mit Zinkstaub und Eisessig in Stilben überzuführen, ohne dass die Reduction bis zur Bildung des Dibenzyls fortschreitet. Hiermit war es sehr wahrscheinlich gemacht, dass dem Stilben die plansymmetrische Configuration zukommt, und behielten wir uns vor, diese Reductionsmittel auch auf die Acetylendicarbonsäure sowie auf andere derartige Verbindungen anzuwenden, um so für die Configuration von verschiedenen Derivaten des Aethylens nähere Anhaltspunkte zu gewinnen. In Folgendem erlauben wir uns über die erhaltenen Resultate der Gesellschaft Mittheilung zu machen.

1. Ueberführung der Phenylpropiolsäure in Zimmtsäure.

2 g Phenylpropiolsäure vom Schmelzpunkt 137° wurden mit Eisessig und Zinkstaub einige Stunden gelinde gekocht. Die saure Flüssigkeit wurde in Wasser gegossen und die ausfallenden schneeweissen Flocken filtrirt und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die Krystalle zeigten sofort den Schmelzpunkt der Zimmtsäure 133°. Sie wurden analysirt.

0.2095 g Substanz gaben 0.1030 g Wasser und 0.5568 g Kohlensäure.

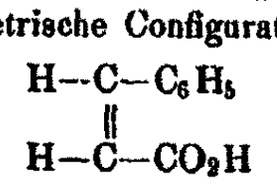
	Gefunden	Ber. für $C_9H_8O_2$
C	72.49	72.97 pCt.
H	5.44	5.40 »

Zur weiteren Identificirung wurde die erhaltene Zimmtsäure in Methylalkohol gelöst und Chlorwasserstoff eingeleitet, das entstandene Product in Wasser gegossen und der gefällte Methylester in Aether gelöst. Zur ätherischen Lösung wurde Brom addirt und so die schönen Krystalle des bei 117° schmelzenden Dibromhydrozimmtsäuremethylesters erhalten. Auf gleiche Weise wurde der Aethylester der synthetischen Säure dargestellt und hieraus durch Addition von Brom der Dibromhydrozimmtsäureäthylester in prächtigen Krystallen dargestellt. Dieselben zeigten aber den Schmelzpunkt 74—75°, während Anschütz und Kinnicut[2]) für die von ihnen zuerst erhaltene Verbindung den Schmelzpunkt 69° angeben. Ein zur Vergleichung aus gewöhnlicher Zimmtsäure hergestelltes Präparat ergab aber auch den

[1]) Diese Berichte XXI, 2833.
[2]) Diese Berichte XI, 1220.

Schmelzpunkt 74—75°. Ferner wurde die aus Phenylpropiolsäure erhaltene Zimmtsäure in Schwefelkohlenstoff gelöst und Brom hinzugefügt. So wurde eine Dibromhydrozimmtsäure erhalten, welche bei 187° unter beginnender Zersetzung schmolz. Glaser[1]) giebt den Schmelzpunkt zu 195° an. Direct aus gewöhnlicher Zimmtsäure dargestellte Dibromhydrozimmtsäure zeigte den von Glaser angegebenen Schmelzpunkt. Trotzdem zweifeln wir nicht an der Identität des aus synthetischer Zimmtsäure erhaltenen Bromadditionsproductes mit der bekannten Dibromhydrozimmtsäure, da es in allen übrigen Eigenschaften damit übereinstimmte. Wahrscheinlich drückte eine kleine Menge unveränderter Zimmtsäure den Schmelzpunkt etwas herab.

Wenn man nicht annehmen will, dass bei der Reduction der Phenylpropiolsäure mit Zinkstaub und Eisessig eine Atomumlagerung stattfindet, wozu unseres Wissens keine Analogieen vorliegen, glauben wir aus unseren Versuchen schliessen zu dürfen, dass in Uebereinstimmung mit der durch Wislicenus geäusserten Ansicht[2]) der Zimmtsäure die plansymmetrische Configuration



zukommt. Auffällig ist übrigens die Beobachtung von Anschütz, dass Fumarsäurediphenyläther beim Erhitzen Zimmtsäureäther liefert, woraus man eher auf eine axialsymmetrische Configuration der Zimmtsäure schliessen sollte.

2. Ueberführung der Tetrolsäure in feste Crotonsäure.

Durch Addition von 2 Atomen Wasserstoff musste aus Tetrolsäure eine Crotonsäure erhalten werden und musste dieses nach den Untersuchungen von Wislicenus[3]) die feste Crotonsäure sein, der höchst wahrscheinlich die plansymmetrische Configuration zukommt. Da es voraussichtlich mit Schwierigkeiten verbunden sein würde, die entstandene Crotonsäure von der vielen überschüssigen Essigsäure zu trennen, wurde die Reduction nicht mit Zinkstaub und Eisessig, sondern mit Methylalkohol und Natrium versucht. Zu dem Zwecke wurden 5 g Tetrolsäure in Methylalkohol gelöst, die Lösung zum gelinden Sieden erhitzt und die doppelte der berechneten Menge Natrium in kleinen Portionen hinzugefügt. Dann wurde der Methylalkohol aus dem Wasserbade abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert und mit den Wasserdämpfen destillirt. Da die Tetrolsäure mit den Wasserdämpfen nicht flüchtig

[1]) Ann. Chem. Pharm. 147, 91.
[2]) Abhandl. d. K. S. G. der Wissensch. XIV, 48.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 248, 281.

ist, musste die überdestillirende saure Flüssigkeit die gebildete Crotonsäure enthalten. Sie wurde mit Natriumcarbonat neutralisirt, auf dem Wasserbade eingedampft, mit Schwefelsäure angesäuert und mit alkoholfreiem Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde mit Chlorcalcium entwässert und der Aether abgeblasen.

Es blieb ein Oel zurück, das auch nach längerem Stehen über Schwefelsäure nicht krystallisirte. Das Oel destillirte unzersetzt bei 161—163°, dem Siedepunkt der Buttersäure. Durch Darstellung des charakteristischen Kalksalzes wurde festgestellt, dass bei dieser Reduction nur Buttersäure entstanden war und dass deshalb nicht wie beim Tolan und der Phenylpropiolsäure 2, sondern 4 Atome Wasserstoff addirt waren. Mehr wie die Hälfte der angewandten Tetrolsäure war unverändert geblieben.

Da es nun bekannt ist, dass Natriumamalgam nicht auf Crotonsäure einwirkt, wurde versucht, die Tetrolsäure in wässeriger Lösung mit Natriumamalgam zu Crotonsäure zu reduciren. Hierzu wurden wieder 5 g Tetrolsäure verwendet und mit überschüssigem 3 procentigem Natriumamalgam behandelt. Nach 24 Stunden wurde die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und mit Wasserdampf destillirt. Die übergehende saure Flüssigkeit wurde neutralisirt, eingedampft, wieder angesäuert und mit alkoholfreiem Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers blieben Krystalle zurück, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser Nadeln lieferten, welche bei 72° schmolzen. Ferner wurde das charakteristische, schön krystallisirende crotonsaure Zink daraus dargestellt. Weder Buttersäure noch ölförmige Isocrotonsäure waren entstanden.

Wenn man auch hier wieder nicht annimmt, dass bei dieser Reaction eine Atomumlagerung stattgefunden hat, wozu unseres Wissens kein Grund vorliegt, so ist durch die Ueberführung der Tetrolsäure in die feste Crotonsäure durch Addition von Wasserstoff ein directer Beweis erbracht, dass der festen Crotonsäure die Configuration $\begin{matrix} H.C.CH_3 \\ \| \\ H.C.CO_2H \end{matrix}$ zukommt.

3. Reduction der Acetylendicarbonsäure.

Acetylendicarbonsäure wurde in Eisessig gelöst, Zinkstaub in überschüssiger Menge hinzugefügt und auf dem Wasserbade bei 50 bis 60° 2 Tage lang erhitzt. Zum Kochen durfte die Lösung der Acetylendicarbonsäure in Eisessig nicht erhitzt werden, da sie sich bei dieser Temperatur zersetzt. Während des Digerirens schieden sich weisse Flocken ab, die in Wasser gelöst wurden. Die Lösung wurde mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether liess beim Verdunsten reine Bernsteinsäure zurück. Die

Flüssigkeit wurde vom Zinkstaub abfiltrirt und mit Bleiacetat versetzt. Durch vorläufige Versuche war nämlich festgestellt, dass in einer Lösung von Eisessig die Acetylendicarbonsäure momentan als schweres krystallinisches Salz durch Bleiessig gefällt wurde, während Bernsteinsäure im selben Lösungsmittel durch Bleiessig keinen Niederschlag, Maleïnsäure einen solchen erst nach längerem Stehen giebt. Gebildete Fumarsäure musste als sehr wenig löslich in Eisessig beim Zinkstaub zurückgeblieben sein.

Nachdem also durch Bleiessig die Acetylendicarbonsäure ausgefällt war, wurde beobachtet, dass auch nach längerem Stehen kein weiterer Niederschlag gebildet wurde, was also die Abwesenheit von Maleïnsäure andeutete. Die Flüssigkeit wurde eingedampft, um die Essigsäure zu vertreiben, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Durch Verdampfen des Aethers wurde eine krystallisirende Säure erhalten, welche alle Eigenschaften der reinen Bernsteinsäure zeigte. In dem Zinkstaub wurde vergebens nach Fumarsäure gesucht.

Ein Versuch, die Reduction mit Natrium und Methylalkohol auszuführen, scheiterte an der Unlöslichkeit des acetylendicarbonsauren Natriums in Methylalkohol.

4. Ueberführung des Phenylacetylens in Styrol.

Durch die vorhergehenden Versuche war es wahrscheinlich geworden, dass die Reductionsmittel Methylalkohol und Natrium und Zinkstaub und Eisessig bei Körpern, die die Phenylgruppe enthalten, nur 2 Atome, bei aliphatischen Körpern 4 Atome Wasserstoff addiren. Um diese Thatsache noch an einem anderen aromatischen Körper festzustellen, wurde 1 g Phenylacetylen mit Zinkstaub und Eisessig mehrere Stunden zum gelinden Kochen erhitzt. Aus der erhaltenen Lösung wird durch Wasser ein Oel gefällt, das den charakteristischen Geruch des Styrols zeigte und durch Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure in das feste Metastyrol überging. Also auch hier war die Addition des Wasserstoffs bei 2 Atomen stehen geblieben.

241. Ira Remsen: Bemerkung zu der Abhandlung »Ueber die *o*-Sulfobenzoësäure und einige Derivate derselben«.

(Eingegangen am 8. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In No. 6 dieser Berichte, welche mir eben in die Hände gekommen ist, befindet sich eine Mittheilung über obigen Gegenstand, welche mich zu folgender Bemerkung veranlasst. Im Februar dieses Jahres veröffentlichten Hr. A. F. Linn und ich eine Abhandlung [1]) in dem American Chemical Journal, in welcher wir die Natur der *o*-Sulfobenzoësäure klar gestellt haben, und zu gleicher Zeit haben wir die Reaction zwischen dem sauren *o*-sulfobenzoësauren Ammonium und Resorcin aufgeklärt. Wir haben auch gezeigt, dass, wenn die freie Dihydroxybenzoylbenzolsulfosäure, $(HO)_2C_6H_3 . CO . C_6H_4SO_2OH$, während einiger Stunden auf 185° erhitzt wird, sie in das wahre Sulfonfluorescein verwandelt wird. Hr. Blackshear ist gegenwärtig mit der weiteren Ausarbeitung dieser Reactionen beschäftigt; und ich behalte mir ausdrücklich die Untersuchung der von mir entdeckten Sulfonphtaleïne vor. Hr. Dohme hat sich während des letzten Jahres mit einer genaueren Untersuchung der *o*-Sulfobenzoësäure beschäftigt und seine Abhandlung darüber wird demnächst erscheinen. Er hat das Anhydrid in ganz reinem Zustand durch Erhitzen der freien Säure mit Phosphorpentoxyd erhalten. Hr. Burton hat gezeigt, dass Benzoësäuresulfinid durch Kochen mit verdünnter Salzsäure sehr leicht in das saure Ammoniumsalz der *o*-Sulfobenzoësäure verwandelt wird. Mit Hülfe dieser Thatsache lässt sich die Analyse des käuflichen »Saccharins« sehr leicht ausführen. Es hat sich herausgestellt, dass dieses ungefähr 40 bis 45 Procent Sulfinid enthält, während mehr als die Hälfte aus Parasulfaminbenzoësäure besteht. Wir werden bald die Methode der Analyse und die Resultate, die wir erhalten haben, ausführlich in dem American Chemical Journal veröffentlichen.

---

[1]) Siehe Remsen und Linn: American Chemical Journal, Vol. XI, p. 74, February 1889.

242. B. Brauner: Die Basis der Atomgewichte.

(Eingegangen am 6. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Aus dem Umstande, dass sich so hervorragende Chemiker, wie Hr. Horstmann[1]), sowie neuerdings die HH. Lothar Meyer und Seubert[2]) mit meinem, übrigens kurzgefassten, Artikel »The Standard of Atomic Weights«[3]) eingehend befasst haben, muss man schliessen, dass die darin behandelte Frage, ob die Atomgewichte der Elemente auf O = 15.96 oder O = 16 zu beziehen seien, eine wichtige Tagesfrage der theoretischen Chemie bildet. Merkwürdig ist ferner der den deutschen Chemikern weniger bekannte Umstand, dass ein amerikanischer Forscher, Herr P. F. Venable, *zu gleicher Zeit mit mir* einen dasselbe Thema behandelnden längeren Artikel[4]) veröffentlichte, dessen Ideengang mit dem meinigen so vollkommen übereinstimmt, dass dies bei zwei von einander ganz unabhängig geschriebenen Abhandlungen fast unglaublich erscheint. Der Verfasser bringt sehr wichtige Gründe für die Basis O = 16 und sagt: »Es ist nun Zeit, den Wasserstoff als Basis endlich aufzugeben. Sauerstoff ist in jeder Beziehung vorzuziehen, und es ist an eine Uniformität nicht zu denken, bevor derselbe adoptirt ist.«

In meinem Artikel zeigte ich, dass neueren Arbeiten[5]) zufolge das bisher angenommene Verhältniss H : O = 1 : 15.96 nicht mehr als richtig angesehen werden kann, ohne mich aber für eine der zwischen 15.869 — 16.01 schwankenden Zahlen zu entscheiden. Bei der Annahme der Basis O = 16 werden jedoch alle in der Zukunft aus diesem Grunde gewiss vorzunehmenden Veränderungen der Atomgewichtszahlen auf immer wegfallen.

Die HH. L. Meyer und Seubert sagen zwar, »dass noch weitere Fehlerquellen hier ihren Einfluss geltend machen, bis zu deren Entdeckung eine sichere Auswahl *unter diesen Zahlen nicht* getroffen werden kann«, betrachten aber gleich darauf »das Verhältniss O:H = 15.96:1 als das richtigste.« Ich glaube, dass die HH. L. Meyer und Seubert die neuesten Arbeiten von Cooke und Richards, Lord Rayleigh, Scott, Keiser, Stas und Crafts unterschätzen zu Gunsten der vor »nahezu einem halben Jahrhundert« ausgeführten Arbeiten von Regnault, Dumas, Erdmann und Marchand.

---

[1]) Horstmann. Siehe Ref. in diesen Berichten XXII, R. 85.

[2]) Lothar Meyer und Seubert. Diese Berichte XXII, 872—879.

[3]) Brauner. Chemical. News 58, 307.

[4]) Venable. The Journal of the Analytical Chemistry Vol. III, Pt. I. pag. 1—14.

[5]) Die von mir citirten Arbeiten finden sich bei L. Meyer und Seubert auf S. 873 dieser Ber. in Anm. 3 und 4 zusammengestellt.

Gerade die HH. L. Meyer und Seubert, die sich durch eigene theoretische wie practische Arbeiten auf diesem Gebiete ausgezeichnet haben, sollten eher Alles aufbieten, durch Aufmunterung Anderer zu weiterer Arbeit die grossen Unsicherheiten, welche bei vielen unserer Atomzahlen noch bestehen, zu beseitigen. »Aber freilich sind das sehr zeitraubende, mühevolle Arbeiten, welche die Ausdauer auf eine harte Probe stellen, grosse analytische Gewandheit fordern und schliesslich bei der grossen Menge wenig Effect machen« — wie sich ein hochgeschätzter Fachgenosse[1]) äusserte.

Betrachten wir nun, auf welcher Grundlage die Bevorzugung des Verhältnisses H : O = 1 : 15.96 beruht.

1. Aus den Versuchen von Erdmann und Marchand ergiebt sich genau das Verhältniss von 1 : 16, wie Ostwald[2]) ausführlich darlegte.

2. Dumas berechnet aus seinen Versuchen 1 : 16 (eigentlich 2 : 16). Warum aber die HH. L. Meyer und Seubert[3]) die von Dumas selbst als einer Correction bedürftig (für die in der Säure enthaltene Luft, wahrscheinlich durch einen Scheinversuch ermittelt) erklärten, 1 : 15.96 ergebenden Versuche als richtig annehmen, wird nicht dargelegt. Mit Recht weist Ostwald darauf hin, dass bei Berücksichtigung der später entdeckten Fehlerquellen der Dumas'schen Arbeit, das Verhältniss 1 : 15.98 als untere Grenze anzusehen ist.

3. Es bleibt nun nur das aus den Gasdichten von Regnault sich ergebende Verhältniss 1 : 15.96. Auch diese Zahl wird hinfällig aus folgenden Gründen.

a) Dieses Verhältniss beruht auf der Annahme der absoluten Giltigkeit der Gesetze von Avogadro, Gay-Lussac (Charles) und Mariotte (Boyle) die dem heutigen Stande der Wissenschaft nicht Stand hält. Denn es wurde z. B. von Mendelejeff[4]) gezeigt, dass der Ausdehnungscoëfficient α (bei constantem Druck) für Wasserstoff = 0.00367, für Sauerstoff (= Luft) 0.0036829 beträgt oder im Allgemeinen mit der Moleculargrösse des Gases zunimmt. Daraus ergiebt sich aber, dass gleiche Volumina Sauerstoff und Wassersoff nur bei gewissen ideellen Druck- und Temperaturverhältnissen eine gleiche Anzahl von Atomen oder Molekülen enthalten können.

b) Beim vorsichtigen Durchlesen der Arbeiten von Regnault ergiebt sich zuerst, dass die von ihm benutzten Ballons bei Weitem nicht so »luftleer« ausgepumpt werden konnten, wie dies z. B. heutige

---

[1]) Cl. Winkler. Brief v. 16. April 1889.

[2]) Ostwald. Lehrbuch I, 43.

[3]) L. Meyer und Seubert. Die Atomgewichte der Elemente. Leipzig 1883.

[4]) Mendelejeff. Ueber die Elasticität der Gase, 1871—1881 (russisch).

Mittel erlauben. Eine Correction für diese, sowie für die in Folge der »Oberflächencondensation« im Ballon zurückgebliebene Luft lässt sich aber nicht anbringen. Diese Luftmenge war aber gewiss nicht unbedeutend, denn es wurde von Mendelejeff (loc. cit.) gezeigt, dass sich Gase bei sehr geringem Drucke durch eine gewisse Druckabnahme weit weniger ausdehnen, als dem Mariotte'schen Gesetze entspricht. Ich möchte dies vergleichen mit einem Gummischlauch, der anfangs dem schwachen Zuge leicht, an der Grenze seiner Elasticität aber dem starken Zuge nur unbedeutend nachgiebt. Dies steht in voller Uebereinstimmung mit der von mir öfters beobachteten Thatsache, dass das beste trockene »Sprengel-Vacuum« beim Erhitzen von 100—700° sich bedeutend ausdehnt und demnach noch mehr Luft enthalten muss, als man gewöhnlich annimmt.[1])

c) Es ergiebt sich aus dem von Regnault Angeführten keineswegs, dass sein Wasserstoff bei der Wägung im Ballon absolut rein, d. h. frei von schweren Gasen (O, N, CH_4, Fettdampf, etc.) war. Eine Beimischung von nur 1 ccm Sauerstoff oder Stickstoff (oder Luft) theils aus dem Material[2]), theils von der Oberflächencondensation der Gefässe herrührend, in einem Liter Wasserstoff, würde das Verhältniss von H : O um 0.01 verändern, also z. B. 15.96 statt 15.97 ergeben.

d) Es wurde von Lord Rayleigh bekanntlich gezeigt, dass stark evacuirte Glasgefässe eine Compression erleiden. Diese »Rayleigh-Correction« bedingt eine Veränderung des Verhältnisses von 1 : 15.96 zu 1 : 15.91 und lässt sich durchaus nicht ignoriren. Obwohl nun die sub c) und d) erwähnten Fehler in entgegengesetztem Sinne wirken, so kann man doch nicht annehmen, dass sie sich gegenseitig vollkommen aufheben.

Der Versuch von Thomsen stützt sich ebenfalls auf die Regnault'schen Data.

Aus dem Angeführten folgt, dass auch die letzte Grundlage, auf welcher die HH. L. Meyer und Seubert ihre unbedingte Bevorzugung des Verhältnisses 1 : 15.96 gründen, hinfällig wird.

Wenn jene Herren ferner unter den von mir citirten neuesten Arbeiten nur der Zahl von Keiser 1 : 15.95 den Vorzug geben, da sie der Zahl 15.96 nahe kommt, so hätten sie wohl nicht unerwähnt

---

[1]) Vergl. die von mir der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien vorgelegte Abhandlung »Experimentaluntersuchungen über das periodische Gesetz«.

[2]) Man versuche nur metallisches Zink unter Wasser auszupumpen, und man wird sehen, welche bedeutende Menge Luft dabei entweicht. — Ich glaube überhaupt, dass die Darstellung des absolut reinen Wasserstoffs ein beinahe unlösbares Problem der Chemie bildet.

lassen sollen, dass die von Keiser erhaltene Zahl Anfangs[1]) 15.87 betrug, und nach der Entdeckung eines Fehlers um + 0.08 sich änderte!

Es lässt sich ferner aus den zwischen 15.87 — 16.01 liegenden, also um 0.14 variirenden nach verschiedenen Methoden erhaltenen Zahlen ein allgemeines Mittel nicht ableiten, sondern es ist wohl besser offen zu gestehen, dass wir nicht wissen, welche Zahl der Wahrheit am nächsten kommt.

Ich möchte meinen Fachgenossen, die sich für dieses Thema interessiren, empfehlen, die Originale der von mir citirten Abhandlungen von Cooke und Richards, Rayleigh, Scott und Keiser durchzulesen, um sich zu überzeugen, dass in Folge der seit einem halben Jahrhundert gemachten riesigen Fortschritte der experimentellen Chemie und Physik[2]) diese Arbeiten durchaus den Stempel einer grösseren Genauigkeit tragen, als die klassischen Arbeiten von Dumas und von Regnault.

Ich habe (l. c.) ferner gezeigt, dass bei Annahme von H = 1 die Atomgewichte variable »Constanten der Natur« vorstellen werden, beim Constantbleiben der Basis H = 1, je nachdem das Atomgewicht des Sauerstoffs zwischen 15.87—16.01 variiren wird. In der That würde die dadurch bedingte Variation bei der Annahme von O = 16 unmöglich werden, während die Möglichkeit einer solchen, ja selbst der geringsten Variation gegen die Grundprincipien der messenden Wissenschaften verstösst.

Die HH. Lothar Meyer und Seubert zeigen ferner, dass die durch die Variation des Verhältnisses H:O bedingten Variationen der übrigen Atomgewichte (z. B. wie ich zeigte für Antimon von 118.93 bis 119.99) klein sind[3]) gegenüber den aus der Beziehung zum Sauerstoff sich ergebenden Variationen (für Antimon von 119.5 — 128.7). Ich bemerke, dass in diesem Falle zwei ganz disparate Begriffe verglichen werden, denn im ersten Falle handelt es sich um die prinzipiell unzulässige Variation ein und derselben, aus einer Reihe von höchst genauen Versuchen von Cooke und Schneider sich ergeben-

[1]) Keiser, diese Berichte XX, 2323.

[2]) Ich erwähne nur unsere modernen Luftpumpen, Glashähne und aus einem Stück Glas zu verfertigende colossale Glasapparate, unsere Wagen, die Darstellung des Wasserstoffs durch Elektrolyse u. s. w.

[3]) Den allerdings etwas herben Ausdruck: »Mücken abseihen und Kameele verschlucken« gebrauchte Meister Berzelius Turner gegenüber, als dieser darauf hinwies, dass es nöthig sei, die Wägungen bei Atomgewichtsbestimmungen auf den luftleeren Raum zu reduciren. — Eine vollständige Anleitung zur Ausführung dieser (trotzdem, dass sie nur die Decimalstellen beeinflusst) grundgewichtigen Operation findet man z. B. bei Lothar Meyer und Seubert auf S. 7—15.

den Constante, im zweiten Falle aber um fehlerhafte Bestimmungen, bedingt durch unreines Material und ungenaue Methode.

Ein Beispiel aus der allgemeinen Physik wird dies klarer machen. Nehmen wir an, dass ein Physiker eine Constante A im Gramm-Centimeter-Secunden-System bestimmt. Die erhaltene Zahl bleibt eine Constante bis ein zweiter Physiker mit besseren Mitteln dieselbe genauer bestimmt.

Das ist ein Beispiel einer Variation der zweiten Art. Der Physiker wird aber diese Einheit weder mit Rücksicht auf den Erdglobus, d. h. auf den 10000000. Theil eines Erdmeridian-Quadranten (das ideale Meter), noch mit Rücksicht auf das ideale Kilogramm bestimmen, sondern er wird seine Constante auf das Meter und das Kilogramm der »Archives« beziehen, obwohl diese intermediären, abgeleiteten Grundeinheiten in ihrem Verhältniss zum Erdglobus nicht genau bestimmt sind. Bei genauerer Bestimmung des Meters (welches nur 0.02 mm zu kurz ist) wird jene Constante A nicht beeinflusst werden, wodurch jede Variation der ersten Art vermieden wird. Ganz dasselbe gilt beim Beziehen der Constante A auf das ebenfalls ungenau bestimmte Kilogramm der »Archives«, das um 0.01—0.45 g (Stampfer, Kupffer) leichter ist, als das aus den Erdverhältnissen abgeleitete.

Nun ist die Zahl O = 16 dem Meter und dem Kilogramm der »Archives« vollkommen vergleichbar, die als intermediäre Grundeinheiten aller Messungen gelten, obwohl sie falsch abgeleitet sind. Die variable Grösse O = 15.87 — 16.01 wäre dem wiederholt aus den Erdverhältnissen neu zu bestimmenden Meter und Kilogramm vergleichbar, wodurch dann alle auf diese Variablen bezogenen, auch ganz exact bestimmten Constanten eine nur dadurch bedingte Veränderung erfahren müssten, ein Fall, der hoffentlich niemals eintreten wird! [1])

Ebenso wie die Physiker übereingekommen sind, das ungenau bestimmte Meter und Kilogramm als Maasseinheit anzunehmen, sogar auch, wenn es sich um Messungen auf der Erde selbst handelt (!), ebenso werden wohl die Chemiker, um Verschiebungen der ganzen Atomgewichtsreihe in der Zukunft zu vermeiden, die Atomgewichte auf die constante Basis O = 16 beziehen können, selbst wenn die Ureinheit, der Wasserstoff, eine kleine Abänderung seines Atomgewichts erfahren sollte.

Ich bemerke ferner, dass aus dem von den HH. Meyer und Seubert S. 875 oben Gesagten der Anfänger in die falsche Meinung verfallen

---

[1]) Es freut mich ungemein, dass dieser Theil meiner Argumentation identisch ist mit dem von H. Ostwald unabhängig Ausgesprochenen (S. 1021).

könnte, dass »überhaupt in der Beziehung der Atomgewichte zum Sauerstoff die weitaus grössere Unsicherheit steckt« und aus diesem Grunde der Sauerstoff überhaupt als Basis der Atomgewichte sich nicht eignet.

Auf die Bevorzugung der ganzen Zahlen bei gewöhnlichen Analysen brauche ich eigentlich nicht zu antworten, weil das nicht mein, sondern Marignac's Argument für die Basis O = 16 ist. Ich möchte nur bemerken, dass man in solchen Fällen kaum Cl = 35 und K = 39 setzen wird, sondern Cl = 35.5 und K = 39.1, und bei der Berechnung des Brom- und Jodgehaltes aus dem Brom- oder Jodsilber erhält man übrigens ganz genaue Procentgehalte, wenn man Ag = 108, Br = 80, J = 127 setzt. Alle übrigen Abweichungen der Columne *d* S. 877 (l. c.) fallen aber in die zweite Decimalstelle[1]). Bei ganz genauen Analysen wird man aber auch mit Zahlen wie H = 1.0025 oder 1.0082 rechnen können[2]).

Auf die für mich sehr schmeichelhafte Aufforderung, mich über die Prout'sche Hypothese auszusprechen, antworte ich zunächst, dass es wenig falsche Theorien in der Wissenschaft gegeben hat, welche sich so nutzbringend gezeigt haben. Denn nur der Prout'schen Hypothese verdanken wir eine grosse Anzahl von — mit Rücksicht auf die weitere Entwicklung des periodischen Systems der Elemente — höchst wichtigen Atomgewichtsbestimmungen. Ferner bemerke ich, dass man die Basis O = 16 auch beim Verwerfen der Prout'schen Hypothese annehmen kann.

Im Uebrigen halte ich von jener Hypothese nicht mehr als die HH. L. Meyer und Seubert, wenn sie sagen: »Wir geben auch gern zu, dass in der Hypothese Prout's ein richtiger Kern verborgen sein könnte.« Ich mache nur darauf aufmerksam, dass nach der elektrodynamischen Theorie von Weber — falls die Elemente überhaupt zusammengesetzt sind, — 1 Wasserstoffatom 46.10^9 elementare Partikeln Weber's in sich einschliessen könnte, so dass deshalb kein Grund vorliegt, einfache Relationen zwischen den Atomgewichtszahlen zu erwarten. Nach alledem werden mich die HH. L. Meyer und Seubert wohl kaum als einen »offenen oder geheimen Anhänge« der Prout'schen Hypothese betrachten.

---

[1]) Ich nehme den ungünstigsten Fall an. Jemand findet, dass 1 g Jodkalium 1.4146 g Jodsilber liefert. Mit Ag = 107.92 und J = 126.84 berechnet er daraus den Jodgehalt zu 76.433, mit Ag = 108, J = 127 zu 76.448. Die dadurch bedingte Differenz von 0.015 pCt. ist »nicht so schlimm« als es scheinen möchte.

[2]) Ich bemerke nur, dass im Gegentheil zu dem von den HH. L. Meyer und Seubert Mitgetheilten Stas selbst in seinen Abhandlungen ausschliesslich die auf O = 16 bezogenen Zahlen gebraucht.

Da demnach kein Grund vorliegt, für das Verhältniss von H : O irgend eine der zwischen 15.87 — 16.01 liegenden Zahlen, am wenigsten aber den Werth 15.96 vorzuziehen, so bleibt es am zweckmässigsten, die Atomgewichte aller Elemente auf O = 16 zu beziehen.

Eine endgültige Entscheidung dieser wichtigen Frage muss dem allgemeinen Stimmrecht der Chemiker überlassen werden.

Prag, den 5. Mai 1889.

---

243. E. Schulze: Zur Kenntniss der chemischen Zusammensetzung der Pflanzenzellmembranen.

(Eingegangen am 24. April.)

Das Erscheinen der Abhandlung von R. Reiss: »Ueber die in den Samen als Reservestoff abgelagerte Cellulose und eine daraus erhaltene Zuckerart, die Seminose« in No. 5 dieser Berichte veranlasst mich, aus einer in meinem Laboratorium ausgeführten Untersuchung, deren Ergebnisse demnächst ausführlich publizirt werden sollen, hier in möglichster Kürze Einiges mitzutheilen.

Ueber einen Theil dieser Untersuchung ist von E. Steiger und mir schon vor zwei Jahren in diesen Berichten[1]) eine kurz gehaltene Mittheilung gemacht worden. Wir haben darin gezeigt, dass die Samen der gelben Lupine ein in Wasser unlösliches Kohlenhydrat enthalten, welches beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Galactose liefert, und zwar wurde diese Zuckerart krystallisirt und in reinem Zustande von uns dargestellt. Jenes unlösliche Kohlenhydrat, welchem wir den Namen Paragalactin[2]) beigelegt haben, findet sich nach den von Professor C. Cramer in Zürich auf unsere Bitte ausgeführten mikroskopischen Untersuchung in den verdickten Wandungen der Zellen der Cotyledonen vor. Dass dasselbe während der Keimung des Lupinensamens dem Verbrauch unterliegt und demnach als Reservestoff zu betrachten ist, haben wir inzwischen mit Sicherheit nachweisen können.

---

[1]) Diese Berichte XX, 290—294; vergl. auch Tollens, Handbuch der Kohlenhydrate, S. 209. Ich benutze diese Gelegenheit, um eine Angabe zu berichtigen, welche sich in jener Mittheilung auf S. 292 in der ersten Anmerkung findet. Die letztere lautet: »bezogen auf die ganzen Samen beträgt die Differenz 19—20 pCt.« Es muss heissen: »10—11 pCt.«

[2]) Man kann auch Paragalactan sagen. Tollens hat in seinem Handbuch der Kohlenhydrate dieser Form des Namens den Vorzug gegeben.

Die in jener Mittheilung bereits angekündigte Fortsetzung der Untersuchung, welche hauptsächlich durch E. Steiger und W. Maxwell ausgeführt wurde, hat gezeigt, dass in Wasser unlösliche Kohlenhydrate, welche gleich dem Paragalactin beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren leicht in Zucker übergehen und bei der Oxydation mittelst Salpetersäure Schleimsäure liefern, in den Pflanzen, insbesondere in den Pflanzensamen, verbreitet sind; sie fanden sich in den Samen der Sojabohne, in den Erbsen, Wicken und Ackerbohnen, in den Kaffeebohnen, Dattelkernen, Cocos- und Palmkuchen [1]), ferner auch in jungen Rothklee- und Luzernepflanzen [2]). Das bei der Untersuchung der genannten Objecte angewendete Verfahren war einfach. Die möglichst fein zerkleinerten Substanzen wurden mittelst Aether entfettet, durch Behandlung mit sehr verdünnter kalter Kalilauge von den Eiweissstoffen möglichst befreit, schliesslich mit Wasser ausgewaschen; bei allen stärkemehlhaltigen Objecten wurde noch eine Behandlung mit Malzextract eingeschaltet. Die nach Einwirkung dieser Extractionsmittel übrig gebliebenen Rückstände kochte man eine Stunde lang mit 5procentiger Schwefelsäure. Die vom Ungelösten abfiltrirten Flüssigkeiten wurden mit Wasser verdünnt und zur Vollendung der Verzuckerung noch einige Stunden am Rückflusskühler gekocht, dann durch Eintragen von Baryumcarbonat von der Schwefelsäure befreit, hierauf im Wasserbade eingedunstet. Die Verdampfungsrückstände wurden in der Wärme mit Alkohol extrahirt, die alkoholischen Extracte meist der langsamen Verdunstung überlassen. Die in solcher Weise aus den oben genannten Objecten erhaltenen Zuckerlösungen lieferten in allen Fällen bei der Oxydation mittelst Salpetersäure Schleimsäure in bald grösserer, bald geringerer Quantität. Dies lässt vermuthen, dass alle jene Zuckerlösungen Galactose enthielten; denn bekanntlich ist von allen bis jetzt dargestellten Glycosen die Galactose die einzige, welche Schleimsäure giebt. In zwei Fällen, nämlich bei Verarbeitung der Kaffee- und der Sojabohnen, wurde der beim Verdunsten der alkoholischen Lösungen zuerst auskrystallisirende Zucker rein dargestellt; es wurden so Präparate erhalten, welche im Drehungsvermögen vollkommen mit Galactose übereinstimmten. Beobachtungen, in Betreff deren ich auf die ausführliche Publication verweisen muss, führen aber zu der Schlussfolgerung, *dass jene Zuckerlösungen, wenn nicht in allen, so doch*

---

[1]) Die im Handel leicht zu erhaltenden Palm- und Cocoskuchen sind bekanntlich Rückstände, welche bei Verarbeitung der Palmnüsse (der Früchte von Elais guinensis) und des Endosperms der Cocosnüsse auf Oel übrig bleiben.

[2]) Ueber dieses letztere Vorkommen ist eine Mittheilung von uns schon in den Landwirthschaftlichen Versuchsstationen, Bd. XXXVI, S. 9 gemacht worden.

sicherlich in den meisten Fällen mehrere Zuckerarten neben einander enthielten [1]). Dass unter den bis jetzt nicht isolirten Bestandtheilen dieser Zuckerlösungen auch das von R. Reiss als Seminose bezeichnete Product sich vorgefunden hat [2]), ist auf Grund der von dem Genannten für die Samen der Palmaceen und des Kaffee's gemachten Angaben anzunehmen. Wie mannigfaltig aber in dieser Hinsicht die Zusammensetzung der Pflanzensamen ist, geht u. A. daraus hervor, dass wir in mehreren Objecten Kohlenhydrate nachweisen konnten, welche bei der Hydrolyse Arabinose und verwandte Producte liefern — Ergebnisse, welche übrigens mit den vor Kurzem von Stone und Tollens [3]) gemachten Beobachtungen im Einklang stehen.

Dass die in Wasser unlöslichen Kohlenhydrate, welche in den beschriebenen Versuchen Galactose und andere Zuckerarten lieferten, Bestandtheile der Zellwandungen sind, geht aus mikroskopischen Untersuchungen hervor, welche unter gefälliger Beihülfe von Prof. C. Cramer von uns ausgeführt wurden. Bei den Dattelkernen, den Cocos- und Palmnüssen, den Kaffeebohnen und den Samen der Leguminosen widerstehen die verdickten Wandungen der Zellen des Endosperms bezw. der Cotylodonen, so lange sie nicht mit Säuren behandelt sind [4]), der Einwirkung des Kupferoxydammoniaks; sind da-

---

[1]) Dies gilt auch für die bei Verarbeitung des unlöslichen Theiles der Lupinensamen erhaltene Zuckerlösung. Wir glaubten früher annehmen zu können, dass dieselbe neben Galactose nur etwas Dextrose enthielte, entstanden durch Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure auf die Cellulose. Neuere Beobachtungen machen es uns sehr wahrscheinlich, dass noch eine zur Gruppe der Arabinose gehörende Zuckerart vorhanden ist.

[2]) Da es nach R. Reiss für Seminose charakteristisch ist, dass sie in wässeriger Lösung durch Bleiessig, sowie durch essigsaures Phenylhydrazin sofort gefällt wird, so sei hier erwähnt, dass keines der in unseren Versuchen erhaltenen krystallisirten Zuckerproducte mit Bleiessig eine Fällung gab. Eine concentrirte wässerige Lösung des von uns als Galactose erkannten Productes gab mit essigsaurem Phenylhydrazin in der Kälte nicht sofort, wohl aber nach Verlauf von $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde eine krystallinische Ausscheidung, genau so, wie es reine, aus Milchzucker dargestellte Galactose thut. Die rohen Zuckersyrupe und die von den krystallisirten Producten abgegossenen Mutterlaugen gaben in mehreren Fällen Fällungen mit Bleiessig wie mit essigsaurem Phenylhydrazin.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 249, 239 und 240. Als Stone und Tollens Biertreber und ein aus denselben mittelst Kalkmilch extrahirtes Kohlenhydrat mit verdünnter Schwefelsäure kochten, erhielten sie Arabinose und Holzzucker.

[4]) Die zur Untersuchung gelangenden Schnitte aus dem Endosperm und den Cotyledonen waren zuvor mit Aether, verdünnter Kalilauge und Wasser behandelt worden, um Fette, Eiweissstoffe etc. möglichst zu entfernen.

gegen durch Erhitzen mit einer verdünnten Mineralsäure Paragalactin und ähnliche Kohlenhydrate entfernt worden, so löst sich der rückständige Theil der Zellwand meist leicht in dem genannten Reagens auf; derselbe färbt sich mit Chlorzinkjod lebhaft blau, während bei den von uns untersuchten Objecten die nicht mit Säure behandelten Zellwandungen durch dieses Reagens meistens nur schwach gefärbt wurden.

Die Einwirkung des Kupferoxydammoniaks auf einige der gleichen Objecte wurde auch makrochemisch untersucht. Die Rückstände, welche bei Behandlung der sehr fein gepulverten Samen mit Aether, verdünnter Kalilauge, Malzextract und Wasser übrig blieben, wurden durch Kupferoxydammoniak nur sehr langsam angegriffen; der Rest dagegen, welcher beim Erhitzen jener Rückstände mit verdünnten Mineralsäuren zurückblieb, löste sich in dem genannten Reagens schon bei ziemlich kurzer Einwirkung desselben zum allergrössten Theile auf. Dass dieser in Kupferoxydammoniak lösliche Rest, welchen man als Cellulose ansprechen darf, keine Schleimsäure liefert, wenn man ihn unter Anwendung starker Schwefelsäure in Zucker überführt und letzteren mittelst Salpetersäure oxydirt, wurde bei den Lupinensamen von uns nachgewiesen.

Die im Vorigen kurz mitgetheilten Versuchsergebnisse führen zu der Schlussfolgerung, dass in den von uns untersuchten pflanzlichen Objecten die Zellmembranen neben derjenigen Substanz, welche man bisher als Cellulose bezeichnet hat, noch mehrere andere Kohlenhydrate enthalten [1]). Dieselben unterscheiden sich von der ersteren dadurch, dass sie weit leichter durch Säuren in Zucker übergeführt werden [2]) und dass sie in Kupferoxydammoniak sich nicht lösen. Ferner liefert die Cellulose, nach den früheren Versuchen, bei der Verzuckerung nur Dextrose [3]), während jene Kohlenhydrate dabei in andere Zuckerarten übergehen.

---

[1]) Alle jene an der Bildung der Zellmembranen betheiligten Kohlenhydrate unter dem Namen Cellulose zusammenzufassen, dürfte kaum zu empfehlen sein, weil zwischen denselben doch in chemischer Hinsicht sehr bedeutende Differenzen sich finden. Es erscheint zweckmässig, den Namen Cellulose für den in verdünnten Säuren unlöslichen, in Kupferoxydammoniak löslichen Bestandtheil der Zellhäute zu reserviren, für die übrigen in den Zellhäuten enthaltenen Kohlenhydrate, auch für dasjenige, welches nach R. Reiss Seminose liefert, aber andere Namen ausfindig zu machen.

[2]) Das Paragalactin lässt sich z. B. schon durch Erhitzen mit 1procentiger Salzsäure oder 1 procentiger Schwefelsäure in Lösung bringen.

[3]) Allerdings stützt sich diese Annahme nur auf Versuche, welche mit Baumwoll-Cellulose gemacht wurden. Ob Cellulose anderer Herkunft bei der Hydrolyse noch andere Zuckerarten liefert, bedarf noch der Untersuchung.

Nachschrift. Erst nachdem die vorstehende Mittheilung schon gedruckt ist, ersehe ich aus den von E. Fischer und J. Hirschberger in No. 7 dieser Berichte gemachten Angaben, dass die von R. Reiss als Seminose bezeichnete Zuckerart höchst wahrscheinlich identisch mit Mannose ist.

Zürich, agriculturchemisches Laboratorium des Polytechnikums.

---

244. A. Lipp: Ueber Normal-Acetopropylalkohol.

(Eingegangen am 6. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Vor etwa 3 Jahren zeigte ich[1]), dass beim Kochen von Brompropylacetessigester mit verdünnter Salzsäure Normal-Acetobutylalkohol, eine ziemlich beständige Verbindung, entsteht. Ferner fand ich, dass dieser Alkohol durch Reduction mit Natriumamalgam in ein Glycol, δ-Hexylenglycol, übergeht, das sich von den α-Glycolen durch seine leichte Anhydridbildung beim Erwärmen mit Schwefelsäure unterscheidet. Es steht daher dieses δ-Glycol zu den α-Glycolen in einer ähnlichen Beziehung wie die γ- und δ-Hydroxysäuren zu den entsprechenden α-Säuren. Damals sprach ich auch die Vermuthung aus, dass sich das γ-Pentylenglycol ähnlich verhalten werde, wie das δ-Hexylenglycol und schickte mich an, diese Ansicht durch die entsprechenden Experimente zu stützen. Die von mir in Aussicht gestellten Versuche über γ-Pentylenglycol wurden unterdessen von Freer und Perkin jun.[2]) ausgeführt und dadurch meine Ansicht vollständig bestätigt.

Bei dieser Gelegenheit suchten die eben genannten Forscher auch den Acetopropylalkohol aus dem Bromäthylacetessigester zu erhalten. Es gelang ihnen jedoch nicht, denselben in reinem Zustande darzustellen; sie erhielten ein sehr dickes, unbeständiges und undestillirbares Oel, das sie für Acetopropylalkohol hielten. Diese Eigenschaften standen im Widerspruch mit jenen, welche ich für den Acetopropylalkohol gefunden hatte, auch entsprachen sie nicht denen des homologen Acetobutylalkohols. Fittig und Erlenbach, welche vorübergehend glaubten, Acetoisopropylalkohol unter Händen zu haben[3]), bemerken daher mit Recht, dass der Acetopropylalkohol nicht die ihm

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 3275.

[2]) Diese Berichte XIX, 2566 u. Journ. chem. soc. 1887, 702; 1888, 190.

[3]) Diese Berichte XXI, 2138.

von Freer und Perkin zugeschriebenen Eigenschaften besitzen könne. Der Acetopropylalkohol lässt sich in ganz entsprechender Weise herstellen, wie der Acetobutylalkohol, zeigt mit diesem die grösste Aehnlichkeit und ist eine ziemlich beständige, gut charakterisirbare Verbindung. Ich entschloss mich daher, die schon seit längerer Zeit halb fertigen Versuche über den Acetopropylalkohol wieder aufzunehmen und zum Abschluss zu bringen und erlaube mir die erhaltenen Resultate nachstehend mitzutheilen.

Zur Herstellung des Acetopropylalkohols fügt man eine Auflösung von 12 g Natrium in 130 g absoluten Alkohols allmählich und unter Abkühlung zu 65 g Acetessigester, setzt dann noch 94 g Aethylenbromür hinzu und erhitzt im kochenden Wasserbad am aufsteigenden Kühler. Die Ausscheidung von Bromnatrium erfolgt anfangs ziemlich rasch, schliesslich aber langsam und ist erst nach 7—8 stündigem Erhitzen vollendet, da nach dieser Zeit die alkalische Reaction fast verschwunden ist. Der Alkohol wird dann so gut als möglich abdestillirt, der Rückstand mit Wasser versetzt und das ausgeschiedene Oel abgehoben. Um es von unverändertem Acetessigester zu befreien, wird es mit kaliumhydroxydhaltigem Wasser geschüttelt. Es stellt dann ein Gemenge von unverändertem Aethylenbromür, Bromäthylacetessigester und einer Verbindung, die durch Einwirkung von 2 Molekülen Natriumacetessigester auf 1 Molekül Aethylenbromür entstanden ist, nämlich von Diacetadipinsäureester[1]) dar.

Daraus den reinen Bromäthylacetessigester darzustellen, ist mir bis jetzt nicht gelungen, auch ist dies zur Gewinnung des Acetopropylalkohols gar nicht nöthig.

Wird das eben erwähnte ölige Gemenge, von dem man in der Regel 65 — 70 g erhält, mit 100 g Wasser und 20 g Salzsäure von 1.10 spec. Gew. versetzt und 4—5 Stunden am aufsteigenden Kühler gekocht, so zersetzt sich der Bromäthylacetessigester nach folgender Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CO \\ CH \,.\, CH_2 \,.\, CH_2Br \\ COOC_2H_5 \end{array} + HOH = \begin{array}{l} CH_3 \\ CO \\ CH_2 \,.\, CH_2 \,.\, CH_2Br \end{array} + CO_2 + C_2H_5OH$$

Das entstandene Bromür geht aber dann sofort in Acetopropylalkohol und Bromwasserstoff über:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CO \,.\, CH_2 \,.\, CH_2 \,.\, CH_2Br \end{array} + HOH = \begin{array}{l} CH_3 \\ CO \,.\, CH_2 \,.\, CH_2 \,.\, CH_2OH \end{array} + HBr$$

[1]) Vergl. Perkin und Obrembsky, diese Berichte XIX, 2045.

Während anfangs die Kohlensäureentwicklung eine lebhafte ist, hört sie gegen das Ende fast, aber nicht ganz auf. Der entstandene Acetopropylalkohol befindet sich nach dem Erkalten in der wässrigen Lösung, während das beigemengte Aethylenbromür und der grösstentheils unveränderte Diacetyladipinsäureester als schweres Oel ungelöst bleiben. Dass sich hierbei der Acetopropylalkohol wirklich aus dem Bromäthylacetessigester und nicht etwa aus entstandenem Acetyltrimethylencarbonsäureester[1]) bildet, geht daraus hervor, dass sich in der wässrigen Lösung neben Salzsäure viel Bromwasserstoff befindet. Wird die wässrige Lösung mit Potasche übersättigt, so scheidet sich der Acetopropylalkohol, gemengt mit dem bei der Reaction entstandenen Aethylalkohol, als Oel ab. Dasselbe wird nach dem Abheben nochmals mit Kaliumcarbonat geschüttelt und durch Erhitzen im Fractionskölbchen bis schliesslich auf 130° (Quecksilber in der Flüssigkeit) der Aethylalkohol abdestillirt. Lässt man hierauf den rückständigen Acetopropylalkohol einige Tage stehen, so scheidet sich das darin in geringer Menge aufgelöste kohlensaure Kalium ab und er kann dann im Vacuum destillirt werden. Noch vollständiger geschieht die Trennung von dem Kaliumcarbonat durch Behandlung mit dem 5—6 fachen Volumen trockenen Aethers.

Der Acetopropylalkohol geht beim Destilliren unter 110—160 mm Quecksilberdruck bei 145 — 150° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) unverändert über. Beim Destilliren unter gewöhnlichem Luftdruck siedet er unter 729 mm Barometerstand bei 207 — 208°, dabei tritt aber, besonders bei langsamer Destillation, eine theilweise Zersetzung ein[2]). Ich erhielt nach obiger Methode durchschnittlich aus 65 g Acetessigester 10 — 11 g Acetopropylalkohol oder 20 pCt. der theoretisch zu erwartenden Menge, es ist daher die Ausbeute viel geringer wie beim Acetobutylalkohol.

Die Analyse des Acetopropylalkohols gab folgende Resultate:

I. 0.200 g Substanz gaben 0.1815 g Wasser und 0.4330 g Kohlensäure.
II. 0.2125 g Substanz gaben 0.1935 g Wasser und 0.4595 g Kohlensäure.
III. 0.2245 g Substanz gaben 0.201 g Wasser und 0.493 g Kohlensäure.

	Berechnet für $CH_3COCH_2CH_2CH_2OH$	Gefunden I.	II.	III.
C	58.82	59.09	58.97	59.86 pCt.
H	9.80	10.05	10.10	9.93 »

[1]) Vergl. Perkin, diese Berichte XVI, 1787 und 2136.

[2]) Auffallend ist der hohe Siedepunkt des Acetopropylalkohols im Vergleiche zu dem des Acetobutylalkohols, den ich früher zwischen 154 und 155° fand. Wahrscheinlich ist letzteres nicht der Siedepunkt des reinen Alkohols, sondern seiner Zersetzungsproducte, welche sich im Destillat wieder zu Acetobutylalkohol vereinigen.

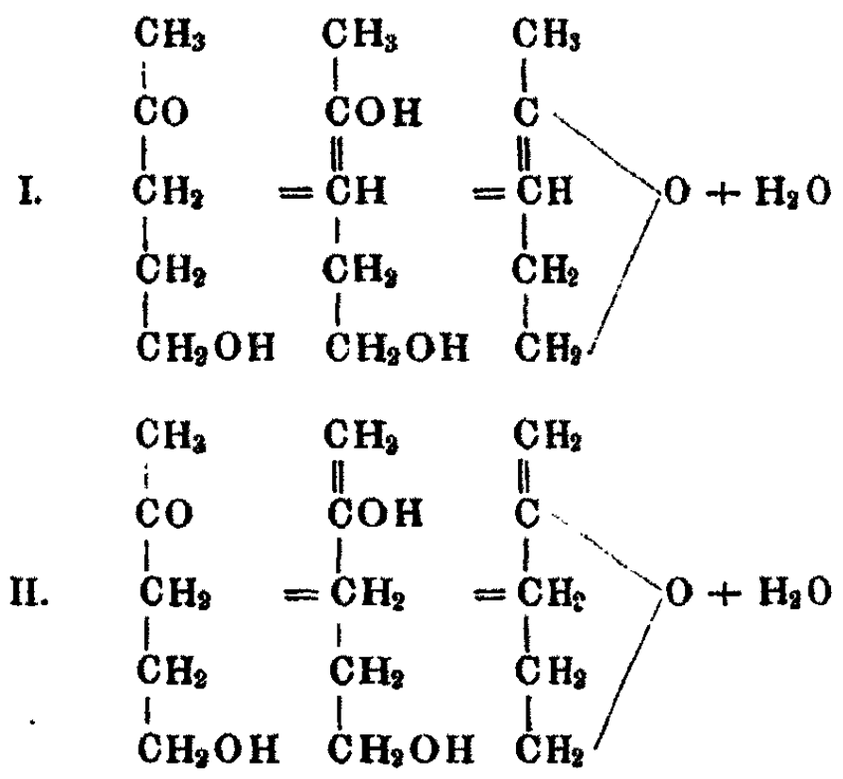
Die unter III. aufgeführten Zahlen ergab ein Alkohol, den ich unter gewöhnlichem Luftdruck destillirte, er zersetzt sich also dabei etwas unter Abspaltung von Wasser.

Der Acetopropylalkohol bildet eine farblose, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, der ganz dem des Acetobutylalkohols entspricht; in Wasser löst er sich sehr leicht in allen Verhältnissen und zwar findet dabei eine geringe Temperaturerhöhung statt. Auch in Alkohol und Aether ist er leicht löslich, kann aber mittelst letzterem einer wässrigen Lösung nur zum geringsten Theil entzogen werden. Aus wässrigen Lösungen scheidet man ihn am besten mit Kaliumcarbonat ab. Mit den Wasserdämpfen ist er ziemlich leicht flüchtig. Wie der Acetobutylalkohol reducirt er weder ammoniakalische Silber- noch Fehling'sche Lösung. Sein specifisches Gewicht ist bei 0° auf Wasser von 0° bezogen = 1.01586. Im Dampfe von Naphtalin ist er grösstentheils in Wasser und ein Anhydrid zersetzt, denn seine Dichte im Naphtalindampf nach V. Meyer bestimmt betrug 2.25 und 2.20, während seine theoretische Dichte 3.53 ist und die eines äquivalenten Gemenges von Wasser und dem oben erwähnten Anhydrid 1.75 betragen würde. Obwohl sich darnach der Acetopropylalkohol beim Erhitzen unter Wasserabspaltung zersetzt, so ist doch die Darstellung eines Anhydrids desselben mit Schwierigkeiten verbunden. Durch Erhitzen mit Aetzkalk oder durch Behandlung mit Schwefelsäure kann es nicht erhalten werden, weil im ersteren Fall das gebildete Anhydrid sogleich weiter verändert wird, im zweiten der Alkohol eine Zersetzung in anderer Richtung erleidet. Man kann es erhalten, wenn man den Acetopropylalkohol recht langsam destillirt, es geht dann ein Gemenge von Wasser und dem Anhydrid über, welchem man durch Auffangen über frisch ausgeglühtem Kaliumcarbonat das erstere entzieht. Das Destillat wird dann schwach erwärmt, mit dem kohlensauren Kalium noch einige Zeit geschüttelt und die leicht bewegliche Flüssigkeit, die sich über der Potaschelösung befindet, gleich destillirt. Es geht dann bei 72—75° der grösste Teil als eine sehr flüchtige, äusserst bewegliche, angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit über. Die Ausbeute an dieser Verbindung ist nur eine geringe, der grössere Theil des Alkohols verwandelt sich in eine dicke ölige Flüssigkeit. Das erhaltene Anhydrid ist eine sehr unbeständige Verbindung und wird, wie es scheint, besonders durch den Sauerstoff der Luft verändert. Das frisch hergestellte Anhydrid gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.1515 g Substanz gaben 0.1355 g Wasser und 0.396 g Kohlensäure.

	Berechnet für C_5H_8O	Gefunden
C	71.42	71.28 pCt.
H	9.52	9.90 »

Eine Analyse, die ich 8 Tage später von derselben Verbindung ausführte, ergab nur 66.2 pCt. Kohlenstoff und 9.2 pCt. Wasserstoff, weshalb sie wahrscheinlich durch den Sauerstoff der Luft oxydirt worden ist; bei noch längerem Stehen wird sie ganz dickflüssig. Wird frisch gewonnenes Anhydrid mit etwa dem gleichen Volumen Wasser zusammengebracht, so bilden sich zunächst Oeltröpfchen, die aber nach 10—15 Minuten sich auflösen. In dieser Lösung ist jetzt Acetopropylalkohol, den man mit Potasche abscheiden kann. Bringt man dagegen schon länger aufbewahrtes Anhydrid mit Wasser zusammen, so löst es sich nur theilweise auf und es scheidet sich eine weisse flockige Substanz aus. Ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspan wird von den Dämpfen des Anhydrids roth gefärbt, ähnlich wie von Indol. Mit reinem Phenylhydrazin verbindet es sich unter Erwärmung. Dass die eben beschriebene Verbindung ein Anhydrid des Acetopropylalkohols ist, geht wohl unzweifelhaft daraus hervor, dass sie sich aus diesem Alkohol beim Erhitzen durch Wasserabspaltung bildet und dass sie durch Wasseraufnahme bei gewöhnlicher Temperatur wieder in denselben übergeht. Bei der Anhydridbildung geht wohl zunächst der Acetopropylalkohol in ein ungesättigtes γ-Glycol über, aus dem dann Wasser abgespalten wird. Von vornherein ist die Bildung zweier solcher Glycole denkbar und daher sind auch zwei verschiedene Anhydride zu erwarten, in dem Sinne, wie es nachstehende Gleichungen ausdrücken:



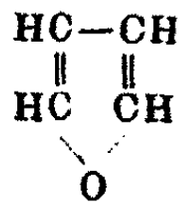
Es würde also danach zuerst die umgekehrte Reaction stattfinden, wie bei der Bildung der Aldehyde und Ketone aus Hydroxylverbindungen der Fettreihe, welche die Hydroxylgruppe an einem doppelt gebundenen Kohlenstoffatom enthalten.

In der That scheinen auch beide Anhydride zu existiren; das eine bildet sich, wie oben auseinandergesetzt; das andere werde ich beim Bromür des Acetopropylalkohols beschreiben; es unterscheidet sich vom ersteren durch seinen höheren Siedepunkt und seine grössere Beständigkeit. Da das aus dem Acetopropylalkohol durch Destillation erhaltene Anhydrid bei viel niederer Temperatur siedet, als das aus dem Bromür dargestellte, so glaube ich, dass darin noch die Methylgruppe enthalten ist, ihm daher die Formel

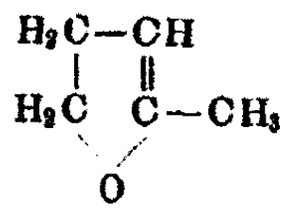
zukommt, während das andere nach der Formel

constituirt ist.

Es würden sich demnach vom Acetopropylalkohol in ähnlicher Weise zwei Anhydride ableiten, wie von der ihm entsprechenden Lävulinsäure. Letztere giebt nach L. Wolff[1]) beim langsamen Destilliren α- und β-Angelicalacton, zwei Anhydride, die ganz ähnlich constituirt sind, wie die oben erwähnten. Beim langsamen Destilliren des Acetopropylalkohols konnte ich allerdings nur das eine seiner beiden Anhydride auffinden. Man kann das letztere auch als ein Dihydromethylfurfuran auffassen, wie es nachstehende Formeln andeuten:



Furfuran.



Dihydromethylfurfuran.

Es steht daher in naher Beziehung zu dem von Atterberg[2]) in den Destillationsproducten des Fichtenholzes aufgefundenen Methylfurfuran oder Sylvan.

Freer und Perkin jun. sprechen an verschiedenen Stellen[3]), wenn auch nur flüchtig, von einem Anhydrid des Acetopropylalkohols, doch scheinen sie das eben beschriebene nicht erhalten zu haben, da sie in ihrer letzten Abhandlung den Siedepunkt des von ihnen dargestellten Anhydrids zu 93° angeben.

Der Acetopropylalkohol zeigt seiner Constitution gemäss sowohl das Verhalten eines Ketons, wie auch dasjenige eines Alkohols. Er verbindet sich sehr energisch mit saurem schwefligsaurem Natrium

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 229, 249.

[2]) Diese Berichte XIII, 879.

[3]) Vergl. diese Berichte XIX, 2566; ferner Chem. Centralbl. 1889, 155.

und mit Phenylhydrazin, auch lässt er sich leicht reduciren. Die Hydroxylgruppe ist leicht durch Säureradicale ersetzbar, ferner kann die CH_2OH-Gruppe ohne Schwierigkeit in die Carboxylgruppe verwandelt werden.

Acetopropylalkohol-schwefligsaures Natrium.

Bringt man Acetopropylalkohol mit etwa dem gleichen Volumen einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium zusammen, so verbinden sich beide unter starker Erwärmung. Aus der Lösung scheidet sich weder bei längerem Stehen, noch nach dem Versetzen mit dem 2—3fachen Volumen Alkohol die neue Verbindung aus. Lässt man aber die wässrige Lösung verdunsten, so bilden sich warzenförmige bis blumenkohlähnliche Aggregate nadelförmiger Kryställchen. Werden diese 2—3 mal aus heissem Alkohol umkrystallisirt, so erhält man die reine Verbindung des Acetopropylalkohols mit saurem Natriumsulfit. Dieselbe löst sich leicht in Wasser, sowie in Alkohol, wenn auch in letzterem etwas schwieriger als im ersteren. Wird die wässrige Lösung mit einer starken Lösung von kohlensaurem Kalium erwärmt, so scheidet sich der Acetopropylalkohol wieder aus. Bei längerem Stehen über Schwefelsäure verliert die Verbindung ihr Krystallwasser. Im krystallisirten Zustand hat sie die Zusammensetzung:

$$CH_3-C<\begin{matrix}OH\\SO_3Na\end{matrix}$$
$$\quad\;\;|$$
$$\quad CH_2-CH_2-CH_2OH + 1\tfrac{1}{2}\,H_2O,$$

denn die Natrium- und Wasserbestimmung gab folgende Resultate:

I. 0.3225 g Substanz gaben 0.101 g Natriumsulfat.

II. 0.2685 g Substanz verloren über Schwefelsäure 0.0305 g Wasser und gaben 0.0855 g Natriumsulfat.

	Berechnet für obige Formel	Gefunden I.	II.
Na	9.87	10.14	10.31 pCt.
H_2O	11.59	—	11.36 »

Verbindung des Phenylhydrazins mit Acetopropylalkohol.

Mit derselben Energie, wie mit saurem schwefligsaurem Natrium verbindet sich der Acetopropylalkohol auch mit Phenylhydrazin. Bringt man eine wässrige Lösung von dem Alkohol mit einer wässerigen Phenylhydrazinlösung zusammen, so scheidet sich sogleich ein gelblich gefärbtes Oel aus. Setzt man zu reinem Acetopropylalkohol etwa das gleiche Volumen Phenylhydrazin, so verbinden sich beide unter starker Wärmeentwicklung. Die gleiche Verbindung, wie in den beiden vorigen Fällen, entsteht, wenn eine wässerige Lösung des Alkohols mit einer Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin versetzt wird.

Selbst in ganz verdünnten Lösungen des Acetopropylalkohols erhält man mit essigsaurem Phenylhydrazin noch eine milchige Ausscheidung, so dass man dieses Verhalten zum Nachweis des erwähnten Alkohols in wässrigen Lösungen benutzen kann. Um die reine Phenylhydrazinverbindung herzustellen, löste ich eine grössere Menge des Alkohols in Wasser und setzte dazu so lange eine Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin, als noch eine milchige Ausscheidung erfolgte. Das ausgeschiedene, gelblich gefärbte Oel wusch ich dann mit essigsäurehaltigem Wasser, schüttelte es mit Aether aus und trocknete die ätherische Lösung mit Kaliumcarbonat. Nach dem Abdestilliren des Aethers stellte ich den Rückstand einige Tage ins Vacuum über Schwefelsäure. Die so erhaltene Verbindung bildet ein dickliches, rothbräunlich gefärbtes Oel, das fast ganz unlöslich in Wasser ist; leicht löst es sich aber in Aether und ziemlich leicht in Alkohol. In verdünnter Essigsäure ist es kaum löslicher wie in Wasser, in starker aber, sowie in Mineralsäuren löst es sich leicht auf. Concentrirte Schwefelsäure löst die Hydrazinverbindung mit dunkelgrüner Farbe auf. Beim Stehen an der Luft färbt sich die Verbindung dunkel rothbraun und verharzt.

Die Analyse lieferte folgende Resultate:

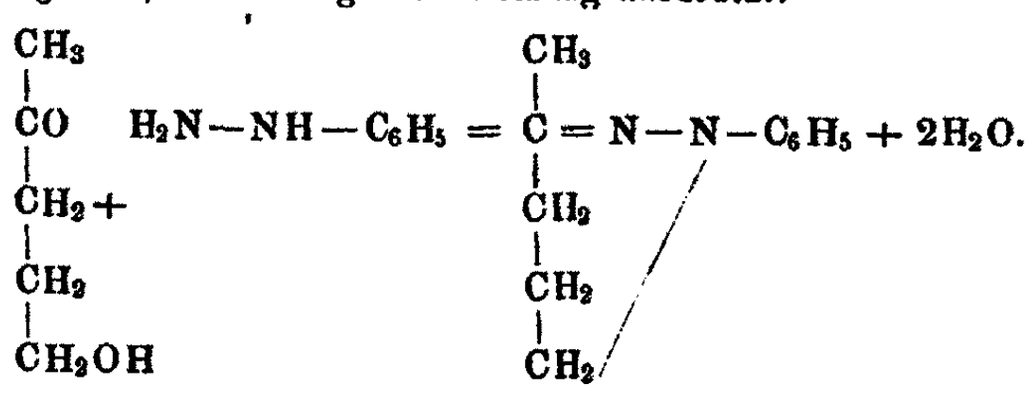
I. 0.2445 g Substanz gaben 0.178 g Wasser und 0.676 g Kohlensäure.

II. 0.300 g Substanz gaben 44 ccm feuchten Stickstoff bei 14° und 705 mm Barometerstand.

III. 0.221 g Substanz gaben 32.4 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 727 mm Barometerstand.

	Ber. für $C_{11}H_{14}N_2$	Gefunden I.	II.	III.	
C	75.85	75.40	—	—	pCt.
H	8.04	8.08	—	—	»
N	16.09	—	16.03	16.25	»

Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin oder seines essigsauren Salzes auf Acetopropylalkohol wird daher nicht nur der Carbonylsauerstoff durch die Gruppe $= N - NH - C_6H_5$ ersetzt, sondern es findet, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, auch sogleich Anhydridbildung statt, wie es folgende Gleichung ausdrückt:



Diese Verbindung entspricht dem Anhydrid der Phenylhydrazinlävulinsäure von E. Fischer[1]). Während aber die Lävulinsäure zunächst das Hydrazinderivat giebt, das erst bei 170—175° in das Anhydrid übergeht, bildet ihr Alkohol das entsprechende Anhydrid schon bei gewöhnlicher Temperatur. Beim Destilliren dieses Anhydrids bildet sich eine kräftige Basis, auf die ich bei anderer Gelegenheit zurückkommen werde.

Aus dem Verhalten zu saurem schwefligsaurem Natrium und zu Phenylhydrazin ergiebt sich, dass der Acetopropylalkohol die Eigenschaften der Ketone besitzt. Es kann dem noch beigefügt werden, dass er durch Natriumamalgam leicht zu γ-Pentylenglycol reducirt wird. Andererseits zeigt er aber auch das Verhalten eines Alkohols.

Wird nämlich Acetopropylalkohol in wässriger Lösung mit der entsprechenden Menge Kaliumbichromat und Schwefelsäure (mit 3 Theilen Wasser verdünnt) versetzt und schwach erwärmt, so beginnt eine heftige Oxydation, so dass die Temperatur bedeutend steigt; alle Chromsäure verschwindet, ohne dass Kohlendioxyd auftritt. Durch 10 Minuten langes Erwärmen auf dem Wasserbad brachte ich die Oxydation zu Ende und schüttelte nach dem Erkalten die entstandene Säure mit Aether aus.

Nach dem Verdunsten des letzteren blieb ein saurer Syrup zurück, welchen ich in Wasser löste und mit Calciumcarbonat in das Kalksalz verwandelte. Die wässrige Lösung desselben wurde theilweise verdampft, und es bildeten sich dann nach einigem Stehen an der Luft nadelförmige, seidenglänzende Kryställchen, die ich absaugte und mit Alkohol nachwusch. Sie hatten die Zusammensetzung des lävulinsauren Calciums $(C_5H_7O_3)_2Ca + 2H_2O$, wie aus folgenden Bestimmungen sich ergiebt.

I. 0.2920 g Salz verloren beim Erhitzen auf 130—140° 0.0365 g Wasser und gaben beim Glühen 0.0545 g Calciumoxyd.

II. 0.238 g Salz gaben 0.0445 g Calciumoxyd.

	Berechnet für $(C_5H_7O_3)_2Ca + 2H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.	
Ca	13.07	13.23	13.36	pCt.
H_2O	11.76	12.50	—	»

Ferner erhielt ich durch Behandlung der wässrigen Lösung der Säure mit essigsaurem Phenylhydrazin und Umkrystallisiren des entstandenen Productes aus heissem Benzol die Phenylhydrazinlävulinsäure in farblosen, prismatischen Kryställchen, die, wie E. Fischer angiebt, bei 108—109° schmelzen. Es entsteht demnach aus dem Acetopropylalkohol beim Oxydiren glatt Lävulinsäure, er ist der dieser Säure entsprechende Alkohol.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 236, 147.

Essigsäureacetopropylester

$CH_3 - CO - CH_2 - CH_2 - CH_2 O_2 C_2 H_3$.

Von den Estern des Acetopropylalkohols habe ich besonders den der Essigsäure und des Bromwasserstoffs genauer untersucht. Ersterer wird erhalten, wenn man 10 g Acetopropylalkohol mit 13 g Essigsäureanhydrid (berechnet 10 g) 2 Stunden lang am aufsteigenden Kühler zum Kochen erhitzt. Nach dem Erkalten giesst man das Product in die mehrfache Menge Aether, setzt dann Wasser und kohlensaures Kalium hinzu und lässt längere Zeit unter häufigerem Umschütteln stehen, um alles überschüssig zugesetzte Essigsäureanhydrid zu zersetzen. Aus der mit Kaliumcarbonat getrockneten ätherischen Lösung wird dann der Aether im Wasserbad abgetrieben und der Rückstand destillirt. Unter 728 mm Barometerstand geht bei 213—214° (Quecksilberfaden ganz in Dampf) der reine Ester über. Die Ausbeute an demselben ist die theoretisch berechnete.

Der Essigsäureacetopropylester stellt eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit dar, sein Geruch erinnert noch etwas an den des Acetopropylalkohols. In Wasser ist er ziemlich löslich, wird aber davon selbst nach monatelangem Stehen nicht zersetzt, da die wässrige Lösung nicht sauer wird; sehr leicht löst er sich in Alkohol und Aether. Aus der Lösung in Wasser wird er durch Potasche abgeschieden. Versetzt man den Ester mit dem gleichen Volumen einer concentrirten Lösung von saurem Natriumsulfit, so verbindet er sich damit unter Temperaturerhöhung und das Ganze erstarrt zu einem Brei kleiner blättriger Krystalle, die auf Zusatz von Wasser oder Alkohol sich wieder lösen. Auch mit Phenylhydrazin verbindet sich der Ester sehr leicht; wird nämlich seine wässrige Lösung mit essigsaurem Phenylhydrazin versetzt, so entsteht sogleich eine ölige Trübung und es scheidet sich nach einiger Zeit ein schwach gelblich gefärbtes Oel ab. Die Analyse des Esters ergab folgende Resultate:

I. 0.2595 g Substanz gaben 0.1975 g Wasser und 0.554 g Kohlensäure.

II. 0.217 g Substanz gaben 0.1685 g Wasser und 0.466 g Kohlensäure.

	Berechnet für $CH_3 . CO . CH_2 . CH_2 . CH_2 . O_2 C_2 H_3$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	58.33	58.22	58.57	pCt.
H	8.33	8.46	8.61	»

Seine Dampfdichtebestimmung, nach V. Meyer im p-Nitrotoluoldampf ausgeführt, lieferte folgende Zahlen:

I. 0.0805 g Substanz verdrängten 15 ccm feuchte Luft bei 21° und 715.75 mm Barometerstand.

II. 0.06 g Substanz verdrängten 10.6 ccm feuchte Luft bei 19° und 713.58 mm Barometerstand (auf 0° red.).

	Berechnet	Gefunden	
Dichte	4.98	4.87	5.14

Daraus folgt auch, dass dem Acetopropylalkohol selbst keine andere Molecularformel zukommen kann, als die oben angeführte. Das specifische Gewicht des Esters ist bei 0° auf Wasser von 0° bezogen = 1.03557.

Benzoësäure-Acetopropylester, $CH_3COCH_2CH_2CH_2O_2C_7H_5$, bildet sich beim Erwärmen von Acetopropylalkohol mit Benzoylchlorid auf 100°, oder wenn man ein Gemisch beider (Benzoylchlorid im Ueberschuss) unter Abkühlen mit 10procentiger Kalilauge schüttelt.

Er bildet eine farblose, schwach riechende, dickliche Flüssigkeit, die bei etwa 296—298° siedet; dabei verändert er sich, zersetzt sich aber nicht, wie ich erwartete, in Benzoësäure und das Anhydrid des Alkohols.

Brompropylmethylketon, $CH_3COCH_2CH_2CH_2Br$. Leicht lässt sich die Hydroxylgruppe des Acetopropylalkohols durch Halogene ersetzen. Sein Bromür, das ich allerdings nicht im ganz reinen Zustand erhalten konnte, entsteht, wenn der Alkohol mit starker Bromwasserstoffsäure zusammen kommt. Zur Gewinnung desselben benutzt man am besten bei 0° gesättigte Bromwasserstoffsäure und trägt den Alkohol *in das 4—5fache Volumen dieser ein.* Es findet dann Erwärmung statt, auch färbt sich die Flüssigkeit braunroth. Nach ½stündigem Stehen giesst man das Gemisch in das 5—6fache Volumen abgekühlten Wassers und schüttelt das Bromür, das sich nur theilweise als Oel abscheidet, ein paarmal mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird dann mit Chlorcalcium getrocknet und der Aether bei möglichst niederer Temperatur abdestillirt. Es bleibt hierauf das Bromür als eine dunkel gefärbte, schwere, aber leicht bewegliche Flüssigkeit zurück, die einen starken, nicht unangenehmen Geruch besitzt. Es siedet unter gewöhnlichem Luftdruck bei 188—190°, aber nicht ohne Zersetzung; bei 60 mm siedet es, wie es scheint, unverändert bei 105—106° (Quecksilberfaden ganz in Dampf). Es bildet dann anfangs eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die beim Aufbewahren sich nach und nach dunkler färbt. Selbst das frisch destillirte Bromür ist nicht ganz rein, denn eine Brombestimmung gab folgende Resultate:

0.308 g Substanz gaben 0.324 g Bromsilber und 0.0055 g Silber.

	Berechnet für C_5H_9OBr	Gefunden
Br	48.48	46.03 pCt.

Eine Elementaranalyse ergab 38.19 pCt. Kohlenstoff und 5.95 pCt. Wasserstoff statt 36.36 pCt. Kohlenstoff und 5.45 pCt. Wasserstoff; es scheint daher eine an Kohlenstoff reichere Verbindung in geringer Quantität beigemengt zu sein. Das Bromür ist in Wasser zwar ziemlich schwer, aber nicht unlöslich; seine wässrige Lösung reagirt anfangs neutral, aber schon nach einigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur sauer, noch viel rascher und stärker tritt dies beim Kochen ein.

Erwärmt man das Brompropylmethylketon mit Wasser, so löst es sich in grösserer Menge darin auf, ohne sich beim Erkalten wieder abzuscheiden; es ist dann Bromwasserstoff und Acetopropylalkohol in Lösung, der durch Potasche abgeschieden werden kann und alle oben erwähnten Eigenschaften zeigt. Daher wird das Brom des Brompropylmethylketons leicht wieder durch die Hydroxylgruppe ersetzt. Bringt man es mit einer concentrirten Lösung von Natriumbisulfit zusammen, so verbindet es sich damit unter Erwärmung, und es gesteht die Mischung bald zu einer Masse nadelförmiger bis prismatischer Kryställchen. Ein eigenthümliches Verhalten zeigt das Bromür beim Zusammentreffen mit festem Kaliumhydroxyd. Zu 4 g reinem, trockenem Kaliumhydroxyd, das sich fein gepulvert in einem mit Kühler verbundenen Fractionskölbchen befand, liess ich nach und nach 12 g (berechnete Menge) Bromür unter Umschütteln hinzutropfen, wobei von selbst Erwärmung eintrat. Schliesslich erhitzte ich im Oelbad, wodurch zwischen 100—112° eine leicht bewegliche Flüssigkeit überdestillirte. Die Ausbeute an derselben bleibt beträchtlich hinter der theoretisch zu erwartenden zurück, da sich ein Theil des Bromürs in ein dickflüssiges, braunes Oel verwandelt. Das Destillat wurde mit ausgeglühtem Kaliumcarbonat entwässert und nochmals destillirt.

Es ging dann fast alles bei 110—111° unter 718 mm Druck über. Die so erhaltene Verbindung bildet eine sehr bewegliche und leicht flüchtige Flüssigkeit, ihr Geruch ist ätherähnlich und erinnert an den des oben beschriebenen Anhydrids des Acetopropyl-Alkohols. Ferner hat sie dieselbe procentische Zusammensetzung, wie letzteres, denn ihre Analyse lieferte folgende Resultate:

I. 0.200 g Substanz gaben 0.174 g Wasser und 0.5225 g Kohlensäure.
II. 0.1025 g » » 0.0935 g » » 0.2695 g »

	Ber. für C_5H_8O	Gefunden I.	Gefunden II.
C	71.42	71.25	71.70 pCt.
H	9.52	9.65	10.13 »

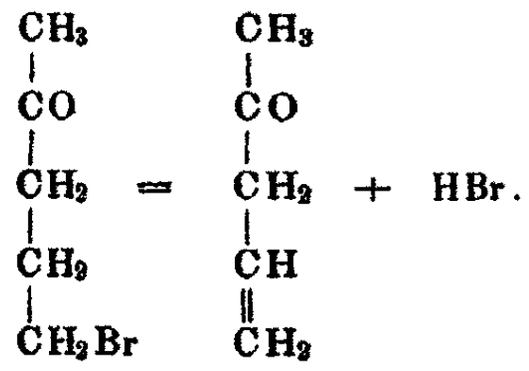
Bei der Dampfdichtebestimmung, nach V. Meyer im Xyloldampf ausgeführt, erhielt ich nachstehende Zahlen:

I. 0.060 g Substanz verdrängten 18.6 ccm feuchte Luft bei 20° und 712.5 mm Barometerstand.

II. 0.061 g Substanz verdrängten 18.4 ccm feuchte Luft bei 20° und 712.5 mm Barometerstand (auf 0° reducirt).

	Ber. für C_5H_8O	Gefunden I.	Gefunden II.
Dichte =	2.91	2.92	3.01.

Es ist daher auch ihre Moleculargrösse durch die Formel C_5H_8O ausgedrückt, und man sollte erwarten, dass sie nach ihrer Bildung Allylmethylketon ist, welches durch Bromwasserstoffabspaltung nach folgender Gleichung aus dem Brompropylmethylketon entstehen könnte:

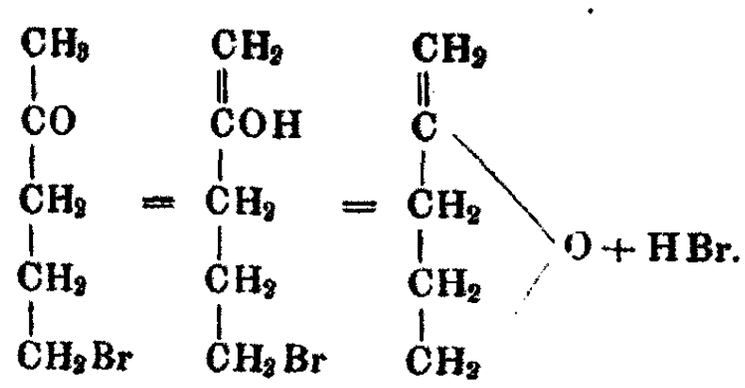


Gegen diese Auffassung sprechen aber die Eigenschaften der Verbindung. Der Siedepunkt des Allylmethylketons müsste bei etwa 100—105° liegen, da das von Zeidler[1]) dargestellte Allylaceton bei 128—130° siedet. Besonders entscheidend für ihre Constitution ist das Verhalten zu verdünnter Salzsäure. Wird sie nämlich mit etwa dem 5—6fachen Volumen fünfprocentiger Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre eine Stunde lang im Wasserbad erwärmt, so geht sie vollständig in Acetopropylalkohol über, der, mit Potasche abgeschieden, alle oben aufgeführten Eigenschaften zeigt. In Wasser ist die Verbindung ziemlich löslich, wird aber, wie es scheint, bei gewöhnlicher Temperatur nicht davon verändert. Mischt man sie mit der äquivalenten Menge reinen, frisch destillirten Phenylhydrazins, so tritt nach einiger Zeit Erwärmung ein, es scheidet sich Wasser aus und es bildet sich eine ölige Verbindung, welche nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat und einigem Stehen über Schwefelsäure dieselbe Zusammensetzung und dasselbe Verhalten zeigt, wie das Phenylhydrazinderivat aus dem Acetopropylalkohol. Dieses Verhalten der Verbindung C_5H_8O ist unverständlich, wenn sie das erwähnte Keton wäre; ebenso auffallend wäre es, wenn man sie als ein Trimethylenderivat betrachten wollte, was aber schon nach ihrer Bildungsweise nicht statthaft ist. Leicht erklärt es sich aber, wenn man sie ähnlich constituirt betrachtet, wie das Dihydromethylfurfuran, nämlich sie als das oben erwähnte zweite Anhydrid des Acetopropylalkohols auffasst. Bei ihrer Bildung aus dem Brompropylmethylketon entsteht vorübergehend zunächst gleichfalls ein ungesättigtes γ-Glycol, und zwar muss dabei der Wasserstoff aus der Methylgruppe und nicht aus der mit dem Carbonyl verbundenen Methylengruppe genommen werden, da dieses zweite Anhydrid mit dem weiter oben beschriebenen nicht identisch ist.

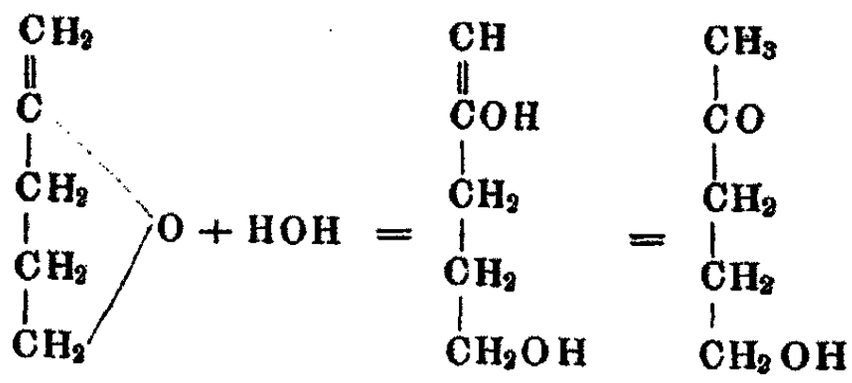
---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 187, 30.

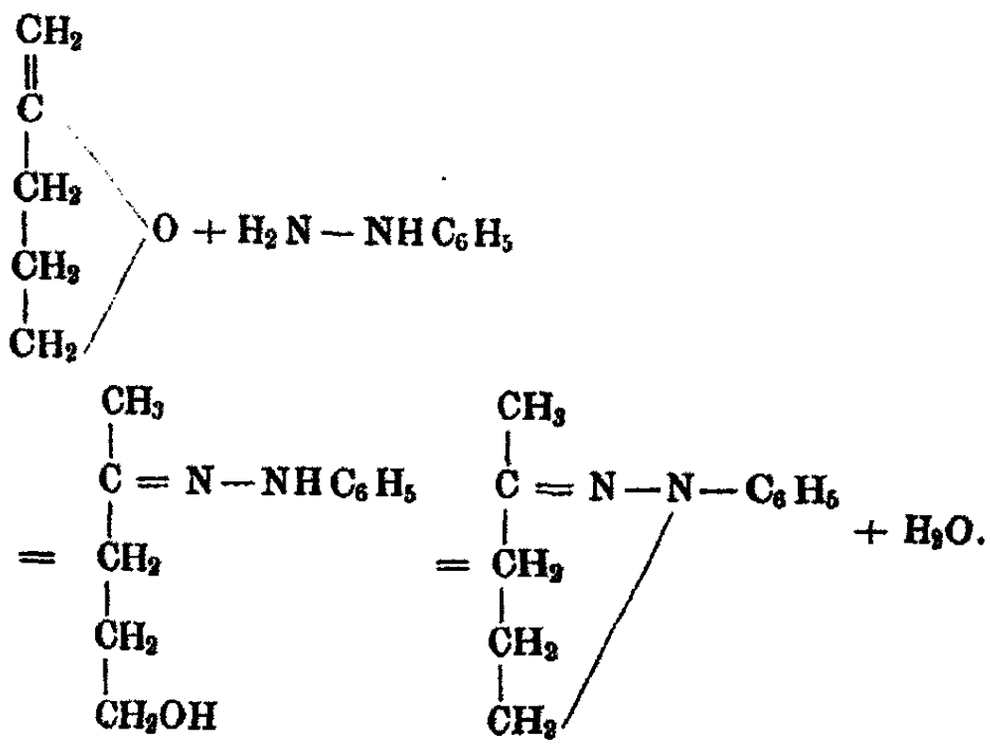
Aus dem gebildeten Glycol spaltet sich dann Bromwasserstoff ab, wie es nachstehende Gleichung veranschaulicht:



Der Acetopropylalkohol kann sich aus dieser Verbindung durch Anlagerung der Wasserbestandtheile ebenso bilden, wie aus dem Dihydromethylfurfuran:



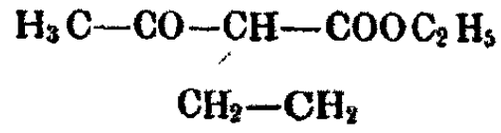
Gleichfalls ist dann die Bildung der Phenylhydrazinverbindung leicht verständlich, wie es folgende Gleichungen ausdrücken:



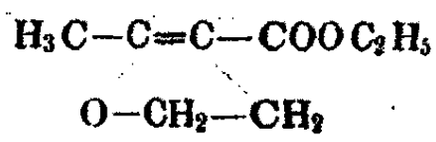
Es dürfte damit die angeführte Constitution für die Verbindung C_5H_8O aus dem Brompropylmethylketon sicher festgestellt sein und ich schlage für dieselbe den Namen Trihydromethylenfurfuran vor.

Sehr wahrscheinlich ist dieselbe identisch mit dem von Perkin jun.[1]) aus der Acetyltrimethylencarbonsäure durch Erhitzen erhaltenen Acetyltrimethylen, welches bei 112—113° siedet. Sollte dies wirklich der Fall sein, woran kaum zu zweifeln ist, was aber zu entscheiden mir nicht zusteht, so müsste auch die Ansicht über die Verbindung, welche bei der Einwirkung von Aethylenbromür auf Natriumacetessigester unter den von Perkin jun.[2]) gewählten Bedingungen entsteht, eine andere werden.

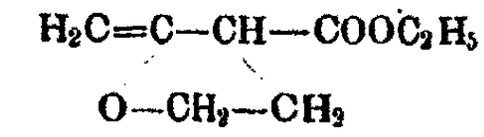
Es wäre dann diese weder Acetyltrimethylencarbonsäureester



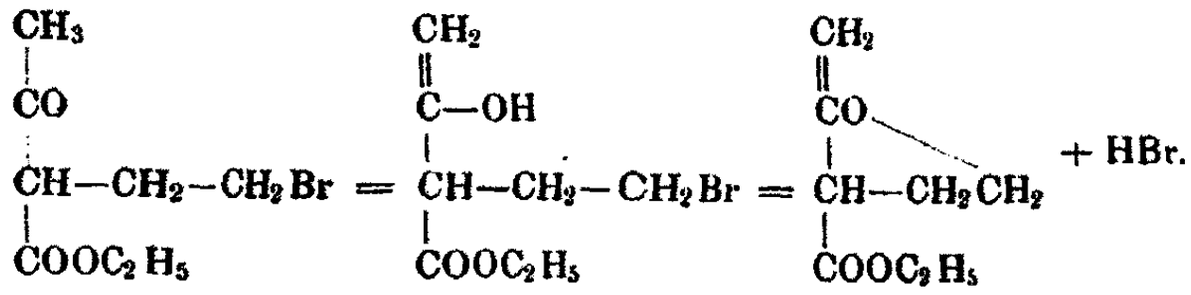
wie Perkin[3]) zuerst glaubte, noch ein Gemenge von letzterem mit dem Methylhydropentoncarbonsäureester



wie Freer und Perkin jun.[4]) später annahmen, sondern Trihydromethylenfurfurancarbonsäureester



der sich ganz ähnlich aus dem zunächst entstandenen Bromäthylacetessigester bildet, wie das Trihydromethylenfurfuran aus dem Brompropylmethylketon



Es wird dann auch das Verhalten dieses Esters, der nur mit sehr geringer Ausbeute hergestellt werden kann, zu kochendem Wasser und kochender verdünnter Salzsäure verständlich, während dieses zum mindesten sehr auffällig ist, wenn er ein Trimethylenderivat wäre. Er geht nämlich im ersteren Falle nach Freer und Perkin jun.[5]), ebenso wie im zweiten nach meinen eigenen Ver-

---

[1]) Diese Berichte XVII, 1440.

[2]) Diese Berichte XVI, 1787 und 2136.

[3]) Diese Berichte XVII, 1440; vergl. auch Freer und Perkin, diese Berichte XIX, 2566.

[4]) Chem. Centralblatt 1887, 983 und 1889, 155.

[5]) Chem. Centralblatt 1889, 155.

suchen leicht unter Kohlensäureabspaltung in Acetopropylalkohol über. Ferner verläuft dann die Einwirkung von Aethylenbromür auf Natriumacetessigester unter Perkin's Bedingungen, wie im voraus zu erwarten, ganz ähnlich, wie jene von Trimethylenbromür[1]) und nicht verschieden wie Freer und Perkin annehmen. In beiden Fällen entsteht dabei keine ringförmige Verkettung der Kohlenstoffatome, sondern es tritt ein Sauerstoffatom dazwischen.

Noch möchte ich hervorheben, dass sowohl das Dihydromethylfurfuran, als auch das Trihydromethylenfurfuran sich lebhaft mit Phenylhydrazin verbinden, wobei dasselbe Product entsteht, wie bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetopropylalkohol. Vergleichen wir die empirische Formel dieser Phenylhydrazinverbindung mit der von den beiden Anhydriden des erwähnten Alkohols, so hat es den Anschein, als wäre das Sauerstoffatom durch die Gruppe $=N-NHC_6H_5$ ersetzt worden, gerade wie es bei Ketonen und Aldehyden der Fall ist, obwohl diese Anhydride keines von beiden sind. Wie zu diesen wird sich das Phenylhydrazin auch zu andern Sauerstoffverbindungen verhalten, in welchen das Sauerstoffatom in ähnlicher Weise gebunden ist, und man kann daher die Bildung solcher entsprechender Verbindungen mit Phenylhydrazin nicht mehr als entscheidenden Beweis für die Keton- oder Aldehydnatur eines Sauerstoffatoms ansehen.

Ganz ähnlich wird es sich mit dem Hydroxylamin verhalten.

München, den 24. April 1889.

---

245. H. Klinger und O. Standke: Zur Kenntniss der Benzilsäure und ihrer Derivate.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 10. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Ueber Derivate der Benzilsäure ist bis jetzt fast nichts bekannt gewesen. Zwar sind ausser einigen benzilsauren Salzen auch der Aethyläther, das Chlorid und ein Anhydrid, die sogenannte Dibenzilsäure beschrieben worden, jedoch erwiesen sich uns die Angaben über diese drei Verbindungen als vollkommen unrichtig, so dass thatsächlich von der interessanten Säure ausser vier Salzen auch nicht ein einziger Abkömmling dargestellt war.

[1]) Diese Berichte XIX, 2557.

Seit einiger Zeit sind wir mit der näheren Untersuchung der Benzilsäure beschäftigt; in dieser vorläufigen Mittheilung möchten wir die bis jetzt erhaltenen Resultate wenigstens in ihren Hauptzügen skizziren.

Wir haben die Benzilsäure nach dem früher von Klinger beschriebenen Verfahren dargestellt, welches zur Bereitung grösserer Mengen bequemer zu sein scheint, wie das Verschmelzen von Benzil mit Kalihydrat. Die von uns benutzte Säure war stets aus dem krystallisirten, in Kalilauge schwer löslichem Kalisalze $(C_6H_5)_2C(OH)CO_2K$ erhalten worden und schmolz bei 149—150°.

Acetylbenzilsäure, $(C_6H_5)_2C(OC_2H_3O)CO_2H$, durch Erhitzen von Benzilsäure mit Essigsäureanhydrid dargestellt, krystallisirt aus Eisessig in feinen weissen oder compacten durchsichtigen Nadeln vom Schmelzpunkt 98°. Durch Erhitzen auf 100—110° oder durch Erwärmen mit wässerigen Alkalien geht sie sehr leicht in Benzilsäure über.

Ester der Benzilsäure. Von ihnen ist vermeintlich der Aethylester bekannt, welchen Jena durch Einleiten von Chlorwasserstoff in alkoholische Benzilsäure erhalten zu haben glaubt und als nicht destillirbares, nach Pfefferminze riechendes Oel beschreibt. Auf diese Weise lassen sich jedoch Ester der Diphenylglycolsäure nicht erhalten; dazu ist es nöthig, die Salze mit Halogenalkyl zu behandeln.

Benzilsäuremethylester, $C_{12}H_{10}C(OH)CO_2CH_3$, aus dem Kaliumsalze und Jodmethyl dargestellt, zeichnet sich durch grosses Krystallisationsvermögen aus. Nach Messungen, die unter Leitung des Hrn. Prof. C. Hintze durch Hrn. E. Jenssen ausgeführt worden sind, krystallisirt er monosymmetrisch ($a:b:c = 1.89478:1:1.4174$; $\beta = 76^0\ 25'$). Er schmilzt bei 74—75°.

Benzilsäureäthylester, $C_{12}H_{10}(OH)CO_2C_2H_5$, aus dem Kaliumsalze und Jodäthyl erhalten, krystallisirt in spröden, gestreiften Prismen und Nadeln und schmilzt bei 34°.

Benzilsäurebenzylester, $C_{12}H_{10}(OH)CO_2C_7H_7$, aus dem Kaliumsalze und Benzylchlorid, krystallisirt monosymmetrisch ($a:b:c = 0.58494:1:0.43101$; $\beta = 58^0\ 8'$). Schmelzp. 75—76°.

Selbst gegen siedendes Anilin erwiesen sich die Ester als äusserst beständig. Der auf solche Weise behandelte Methylester war nach Zusammensetzung, Schmelzpunkt und Art des Krystallisirens scheinbar ganz unverändert geblieben; krystallographische Messungen jedoch ergaben, dass er jetzt asymmetrisch krystallisirte ($a:b:c = 0.51312:1:0.76642$; $\alpha = 75^0\ 7'\ 30''$; $\beta = 96^0\ 41'\ 40''$; $\gamma = 79^0\ 54'\ 40''$; $A = 73^0\ 32'$; $B = 99^0\ 36'\ 40''$). Mit Untersuchung dieser Verhältnisse sind wir noch beschäftigt.

Diphenylanilidoessigsäure, $(C_6H_5)_2C(NHC_6H_5)CO_2H$. Wenn man versucht, die Benzilsäureester wie Jena darzustellen, so

erhält man statt ihrer im Wesentlichen Ester der Diphenylchloressigsäure:

$$C_{12}H_{10}C(OH)CO_2H + C_2H_5OH + HCl = C_{12}H_{10}CClCO_2C_2H_5 + 2H_2O.$$

Wir haben dieselben nicht krystallisirt und in Folge dessen nicht völlig rein erhalten; doch gelang es leicht, aus ihnen durch Anilin Diphenylanilidoessigester zu gewinnen. Die entsprechende Säure wird aus ihren Salzen in weissen, mikroskopischen Nadeln abgeschieden. In Wasser löst sie sich nur sehr wenig; beim Umkrystallisiren aus Alkohol oder Benzol erleidet sie leicht Zersetzung. Sie schmilzt unter Bräunung bei 168°, nachdem sie vorher stark zusammengesintert ist. Ihr Silbersalz ist sehr unbeständig. In kalter concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit gelblicher Farbe; beim Erwärmen färbt sich die Lösung plötzlich carminroth.

Diphenylanilidoessigsäuremethylester,

$$C_{12}H_{10}C(NHC_6H_5)CO_2CH_3,$$

krystallisirt monosymmetrisch ($a : b : c = 2.21390 : 1 : 1.74648$; $\beta = 72^0\ 22'$) und schmilzt bei 106—107°.

Diphenylanilidoessigsäureäthylester,

$$C_{12}H_{10}C(NHC_6H_5)CO_2C_2H_5,$$

schmilzt bei 114—115°; die Krystalle waren wegen brüchiger und gerundeter Flächen nicht messbar. — Auch diese Ester liessen sich durch siedendes Anilin nicht in Anilide verwandeln.

Verhalten der Benzilsäure beim Erhitzen und gegen Phosphorsäureanhydrid.

$$\text{Benzilid, } (C_6H_5)_2 = C<\begin{matrix}CO-O\\O-OC\end{matrix}>C = (C_6H_5)_2.$$

Nach Jena soll sich bei längerem Erhitzen von Benzilsäure auf 180° Dibenzilsäure, $C_{28}H_{22}O_5 = 2(C_6H_5)_2C(OH)CO_2H - H_2O$, neben Aethyldibenzoïn, Benzophenon und anderen Producten bilden. Bei wiederholten Versuchen ist es uns niemals gelungen, die sogenannte Dibenzilsäure auf diese Weise darzustellen; vielmehr zerfiel unter den angegebenen Bedingungen die Benzilsäure der Hauptmenge nach stets in Wasser, Kohlenoxyd und Benzophenon:

$$C_{12}H_{10}C(OH)CO_2H = C_{12}H_{10}CO + CO + H_2O,$$

während ein kleiner Theil in eine schwarzrothe, harzige Substanz verwandelt wurde, aus der sich krystallisirte Producte nicht isoliren liessen.

Beim Behandeln von Benzilsäure mit Phosphorsäureanhydrid entsteht nach Jena gleichfalls Dibenzilsäure, und zwar sehr wahrscheinlich neben Benzil. Nach unseren Versuchen entwickelt sich auch hierbei Kohlenoxyd und bildet sich ein rothbrauner harziger Körper, welcher jedenfalls nicht aus Benzil besteht. Durch ihn wird das Krystallisiren und Reinigen der Dibenzilsäure sehr erschwert. Da diese Verbindung

die Eigenschaften einer Säure nicht besitzt, und ihrer Zusammensetzung und ihrem Verhalten nach vollkommen dem Glycolid und Lactid entspricht, schlagen wir für sie den Namen Benzilid vor. Das Benzilid besitzt die Formel $C_{28}H_{20}O_4$; es schmilzt bei 196°; aus Alkohol krystallisirt es in langen, weissen Nadeln, aus Benzol in prachtvollen, nach Jenssen quadratischen Prismen (a : c = 1 : 0.99281) von der Zusammensetzung $C_{28}H_{20}O_4$, C_6H_6, welche sehr schnell verwittern, dabei aber ihre Form bewahren. Durch Acetylchlorid wird Benzilid nicht angegriffen, durch alkoholisches Kali sehr leicht in Benzilsäure zurückverwandelt. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit intensiv carminrother Farbe, die auf Zusatz von Wasser verschwindet.

Einwirkung von fünffach Chlorphosphor auf Benzilsäure. Nach Cahours erhält man hierbei Benzilsäurechlorid, $(C_6H_5)_2C(OH)COCl$ als eine bei 270° siedende Flüssigkeit. Dass ein derart constituirtes Chlorid sich unzersetzt destilliren lasse, ist wenig wahrscheinlich; nach unseren Versuchen hat denn auch die von Cahours untersuchte Flüssigkeit aus einem Gemenge von Benzophenon und Benzophenonchlorid bestanden. Bei der in Rede stehenden Reaction bildet sich neben dem Chlorid der Benzilsäure auch das der Diphenylchloressigsäure; bei der Destillation zersetzen sie sich in angedeuteter Weise. Aus letzerem haben wir, neben einem noch nicht näher untersuchten Anilid die oben beschriebene Diphenylanilidoessigsäure dargestellt. Durch Verreiben der Chloride mit kohlensaurem Ammoniak erhielten wir

Benzilsäureamid, $(C_6H_5)_2C(OH)CONH_2$, welches aus ammoniakhaltigem Wasser in schillernden Blättchen, aus Chloroform in schönen klaren Tafeln und Prismen krystallisirt. Es schmilzt bei 154—155°; längere Zeit mit Kalilauge erwärmt, zerfällt es in Ammoniak und Benzilsäure.

Verhalten der Benzilsäure gegen concentrirte Schwefelsäure. Von concentrirter Schwefelsäure wird Benzilsäure bekanntlich zu einer tief carminrothen Flüssigkeit aufgelöst. Mehrere Versuche zeigten, dass sich bei dieser charakteristischen und sehr scharfen Reaction auf 2 Moleküle Benzilsäure 1 Molekül Kohlenoxyd entwickelt. Die mit concentrirter Schwefelsäure sehr stark verdünnte Lösung zeigt zwei Absorptionsstreifen, von denen der stärkere zwischen D und E, nach E hin liegt, der andere in der Nähe von b, auf der Seite von F. Je nach der Temperatur, bei welcher das Lösen vor sich geht, entstehen verschiedene Producte. Bei gewöhnlicher Temperatur bilden sich, der Hauptmenge nach, Substanzen, welche in Wasser unlöslich sind; unter diesen wiederum herrscht eine chloralid-artig constituirte, Benzilsäure-Benzhydroläther, $(C_6H_5)_2=C\begin{matrix}O\\CO_2\end{matrix}C=(C_6H_5)_2$, vor.

Sie besteht aus einem weissen, amorphen, ungemein elektrischen Pulver, schmilzt gegen 100° und giebt mit concentrirter Schwefelsäure noch die Benzilsäurereaction. Gegen Alkalien, Oxydationsmittel und fünffach Chlorphosphor ist sie äusserst beständig. Mit Kupferoxyd erhitzt, liefert sie Benzophenon, mit Natronkalk, Tetraphenyläthan.

Neben diesem Benzilsäure-Benzhydroläther bildet sich, allerdings in nur sehr geringer Menge, eine schön krystallisirende Substanz, deren Zusammensetzung am besten durch die Formel $C_{21}H_{13}O_2$ ausgedrückt wird. Sie schmilzt bei 256—257° und wird durch alkoholisches Kali in eine bei 232° schmelzende Säure verwandelt.

Bei 100° bilden sich aus Benzilsäure und Schwefelsäure Sulfosäuren, deren farblose, wässerige Lösungen beim Eintrocknen in der Wärme einen carminrothen Rückstand hinterlassen, der beim Anhauchen verschwindet, bei gelindem Erwärmen wieder zum Vorschein kommt. Diese Sulfosäuren sind es, welche der Auflösung von Benzilsäure in concentrirter Schwefelsäure die charakteristische rothe Farbe ertheilen. Besonders die Natriumsalze einiger dieser Säuren krystallisiren gut.

Nach zahlreichen von uns ausgeführten Analysen verläuft die Reaction im Wesentlichen nach folgenden Gleichungen:

$$2\,C_{14}H_{12}O_3 + SO_3 - 2\,CO - 2\,H_2O = C_{26}H_{20}SO_5$$
$$2\,C_{14}H_{12}O_3 + SO_3 - CO - 2\,H_2O = C_{27}H_{20}SO_6.$$

Die Abspaltung von Kohlenoxyd durch concentrirte Schwefelsäure haben wir auch bei Mandelsäure und Diphenylenglycolsäure beobachtet; sie scheint, worauf schon v. Pechmann hingewiesen hat, bei allen α-Oxysäuren stattzufinden.

---

246. Oscar Jacobsen: Pentamethylbenzoësäure und Durolcarbonsäure.

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

(Eingegangen am 10. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die auffallenden Umsetzungen, welche ich bei der Einwirkung kalter, concentrirter Schwefelsäure auf Pentamethylbenzol und Durol beobachtet hatte[1]), fanden ihre Analogieen in den später untersuchten Veränderungen, die das Monobromdurol[2]) und das Pentaäthylbenzol[3])

---

[1]) Diese Berichte XIX, 1209; XX, 396.
[2]) Diese Berichte XX, 2837.
[3]) Diese Berichte XXI, 2814.

unter gleichem Einfluss erleiden. Eine Weiterführung der betreffenden Untersuchungen hatte festzustellen, welche andere Seitenketten in ähnlicher Weise wie die Alkylgruppen und die Halogenatome einer Uebertragung durch Schwefelsäure zugänglich sind. Als nächstes Untersuchungsmaterial habe ich hierbei zwei bisher nicht bekannte Monocarbonsäuren hochmethylirter Benzole, nämlich die Pentamethylbenzoësäure und die Durolcarbonsäure in Angriff genommen.

Die Darstellung der Pentamethylbenzoësäure stiess auf so eigenartige Hindernisse, dass in der heutigen Mittheilung, soweit sie sich auf diese Säure bezieht, die vergeblich eingeschlagenen Wege und die Verbindungen, zu deren Kenntniss dieselben beiläufig führten, den grösseren Raum beanspruchen. An der Darstellung dieser Verbindungen hat sich bei erfolglosen Versuchen zur Gewinnung der Säure Herr M. Gottschalk in dem Umfange betheiligt, der sich aus meinen Hinweisen auf seine Inauguraldissertation[1]) wird erkennen lassen.

1. Oxydation des Hexamethylbenzols[1]). Je 20 g Hexamethylbenzol wurden in 60 g reinem Benzol gelöst und mit 2000 g verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Säure vom spec. Gew. 1.4 auf 5 Vol. Wasser) zwei bis drei Tage lang am Rückflusskühler im Sieden erhalten. Das Benzol diente dazu, das sonst in den Kühler sublimirende Hexamethylbenzol beständig zurückzuwaschen. Aus der Benzolschicht wurden die entstandenen Säuren durch Ammoniumcarbonat ausgeschüttelt, mittelst Zinn und Salzsäure von Nitroderivaten befreit und im Wasserdampfstrom destillirt. Die mit Wasserdampf flüchtige Säure war nicht die erwartete Pentamethylbenzoësäure, sondern die zweibasische Prehnitoldicarbonsäure. Es gelang auf keine Weise, die Oxydation des Hexamethylbenzols so zu leiten, dass sie auch nur theilweise bei der Bildung der einbasischen Säure stehen geblieben wäre.

Die Prehnitoldicarbonsäure, $C_6(\overset{1,2,3,4}{CH_3})_4.(\overset{5,6}{CO_2H})_2$[1]), ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem etwas leichter löslich, sehr leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen Nadeln, aus Alkohol in schönen, derben Prismen, schmilzt bei 249° und lässt sich durch weiteres Erhitzen destilliren. Beim Erhitzen mit Kalk lieferte die Säure reines Prehnitol.

Prehnitoldicarbonsaures Baryum, $C_6(CH_3)_4(CO_2)_2Ba + 2H_2O$[1]), ist leicht löslich.

2. Oxydation des Mellithylalkohols. Der Alkohol wurde auf dem Wege durch das Chlorid und das Acetat aus dem Hexamethylbenzol gewonnen.

---

[1]) M. Gottschalk, Inaug.-Diss., Rostock 1888.

Das Mellithylchlorid, $C_6(CH_3)_5 . CH_2Cl$, gewinnt man am leichtesten durch Chloriren des Kohlenwasserstoffs mittelst Phosphorpentachlorid. Je 40 g Hexamethylbenzol und 50 g Phosphorpentachlorid werden schnell gemischt und in einem Destillirkolben erhitzt. Schon unter 100° schmilzt das Gemenge und entwickelt dann in regelmässigem Strome Salzsäure, wobei gleichzeitig Phosphortrichlorid überdestillirt. Man steigert die Hitze langsam auf schliesslich 140°, worauf das Product beim Erkalten zu einer grossblättrigen Krystallmasse erstarrt. Dasselbe ist äusserst leicht löslich in Aether, sehr leicht in Benzol, Petroläther und Chloroform, aber schwer löslich in kaltem Alkohol. Es enthält zunächst noch kleine Mengen von Hexamethylbenzol und anscheinend von einem Dichlorid. Für die Reindarstellung des Mellithylchlorids krystallisirt man zweckmässig die Masse wiederholt aus alkoholhaltigem Aether, wobei sich das Hexamethylbenzol in der ersten Ausscheidung anhäuft. Das Chlorid bildet dann lange rhombische Blättchen. Es schmilzt bei 99° und destillirt selbst unter gewöhnlichem Luftdruck ohne erhebliche Zersetzung. Der Siedepunkt liegt bei ungefähr 285°.

Viel leichter als das Chlorid lassen sich das Acetat und der Alkohol durch Krystallisiren vollständig reinigen.

Mellithylacetat, $C_6(CH_3)_5 . CH_2O . CO . CH_3$. Man erhitzt die Eisessiglösung des Chlorids einige Stunden lang mit überschüssigem essigsaurem Kalium im Wasserbade, fällt mit Wasser, krystallisirt aus Weingeist, destillirt im Vacuum und reinigt das Acetat vollends durch Umkrystallisiren aus Alkohol. Es ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Aether, Essigsäure und warmem Alkohol, nur mässig leicht in Alkohol von 0°.

Die alkoholische Lösung erstarrt beim Abkühlen zu einem aus kleinen Blättchen oder flachen Prismen bestehenden Krystallbrei. Die Verbindung schmilzt bei 85° und siedet unzersetzt bei ungefähr 310°.

Mellithylalkohol, $C_6(CH_3)_5 . CH_2 . OH$. Der aus dem Acetat durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge gewonnene Alkohol ist unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol. Die warm gesättigte alkoholische Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei, der aus kleinen, harten Prismen besteht. Bei langsamem Verdunsten erhält man grosse, wasserhelle, vierseitige Prismen mit schiefer Endfläche. Schmelzpunkt 160.5°.

Es wurde vergeblich versucht, durch Oxydation dieses Alkohols die Pentamethylbenzoësäure zu gewinnen. Bei Anwendung von Chromsäure entstanden nur mehrbasische Säuren, verdünnte Salpetersäure erzeugte ausserdem grosse Mengen harziger Nitroproducte, und von übermangansaurem Kalium wurde ein Theil des Alkohols schon vollständig zerstört, während der Rest noch unangegriffen blieb.

3. Oxydation des Methyl-Pentamethylphenylketons und der Pentamethylphenylglyoxylsäure.

Methyl-Pentamethylphenylketon, $C_6(CH_3)_5 . CO . CH_3$. [1]). 75 g Aluminiumchlorid wurden in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben mit Schwefelkohlenstoff übergossen und dann unter Eiskühlung allmählich eine Lösung von 70 g Pentamethylbenzol in 50 g Acetylchlorid hinzugegossen. Als nach etwa einer Stunde Alles eingetragen war, wurde die bei längerer Dauer zur Verharzung führende Reaction durch Eintragen in viel Wasser unterbrochen, wobei sich das Keton in festem Zustande abschied. Bei anhaltender Destillation im Wasserdampfstrom sammelt sich das Keton als weisse, blättrig krystallinische Masse im Kühler an und lässt sich durch Krystallisiren aus Alkohol leicht vollständig reinigen. Man erhält es so in perlmutterglänzenden Blättchen, die sich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig leicht lösen. Schmelzp. 85°. Siedep. 285—286°.

Die Pentamethylphenylglyoxylsäure, $C_6(CH_3)_5 . CO . CO_2H$, gewann ich durch Eintragen von 15 g Aluminiumchlorid in eine warme Lösung von 50 g Pentamethylbenzol in 40 g Chloroxalsäureäthylester. Nach einstündigem mässigen Erhitzen wurde das wieder erkaltete Reactionsproduct vorsichtig mit Wasser behandelt, das in der Wärme ölige Gemenge mit salzsäurehaltigem warmen Wasser gewaschen und zur Verseifung des Esters mit heisser Natronlauge geschüttelt. Die von dem geschmolzenen Pentamethylbenzol getrennte alkalische Flüssigkeit erstarrte beim Erkalten zu einem krystallinischen Brei des in verdünnter Natronlauge schwerlöslichen Natriumsalzes, aus welchem nach wiederholtem Umkrystallisiren die Säure abgeschieden wurde.

Aus dem Methyl-Pentamethylphenylketon erhält man die Säure leicht durch Oxydation mittelst Kaliumpermanganats in der Kälte [1]).

Wird eine mässig concentrirte, kalte Lösung des Natriumsalzes mit Salzsäure versetzt, so gesteht sie zu einem Brei der voluminös und völlig weiss ausfallenden Säure. Nach wenigen Minuten aber verflüssigt sich dieser Brei, und an Stelle der weissen, voluminösen Krystallmasse treten dann dichtere, gelbe Krystalle auf. Aus sehr verdünnten, kalten Lösungen abgeschieden, lässt sich die Säure im Dunkeln tagelang im farblosen Zustande aufbewahren, färbt sich aber am Licht gelb. Aus warmen Lösungen wird sie sofort gelb gefällt. Die Analyse ergab für die gelbe, wie für die weisse Säure die Formel $C_{13}H_{16}O_3$ [1]).

Aus warmem, etwas verdünntem Alkohol krystallisirt die Säure sehr schön in gelben, glasglänzenden Prismen, die bei 122° schmelzen. Sie löst sich sehr schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig und Schwefelkohlenstoff.

---

[1]) M. Gottschalk, Inaug.-Diss., Rostock 1888.

Das Natriumsalz, $C_6(CH_3)_5.CO.CO_2Na + 3H_2O$ [1]), ist mässig leicht löslich in kaltem, sehr leicht in siedendem Wasser, sehr schwer in verdünnter Natronlauge. Es krystallisirt in farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen, am besten aus etwas alkalischer Lösung. Am Licht färbt es sich allmählich gelb.

Baryumsalz, $(C_{13}H_{15}O_3)_2Ba + 5H_2O$ [1]). Weisse Krystallwarzen. In kaltem Wasser sehr schwer löslich.

Kupfersalz, $(C_{13}H_{15}O_3)_2Cu + 5H_2O$ [1]). Leicht lösliche Nadeln.

Das Silbersalz und das Bleisalz sind weisse, fast unlösliche Niederschläge.

Von den verschiedensten Versuchen, diese Ketonsäure oder direct das Keton durch Oxydation in Pentamethylbenzoësäure überzuführen, hatte keiner den gewünschten Erfolg. Uebermangansaures Kalium erzeugte aus dem Keton auch in der Wärme nur die Ketonsäure. Darüber hinaus trat vollständige Verbrennung ein. Chromsäure in Eisessiglösung wirkte ebenso, d. h. ein Theil der Ketonsäure wurde vollständig zerstört, während der Rest unangegriffen blieb.

4. Einwirkung von Harnstoffchlorid und Aluminiumchlorid auf Pentamethylbenzol [1]).

20 g Pentamethylbenzol wurden in 60 g Schwefelkohlenstoff gelöst, mit 20 g Harnstoffchlorid und dann allmählich mit 24 g Aluminiumchlorid versetzt. Die Reaction vollendete sich rasch beim Erhitzen auf dem Wasserbade. Nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs wurde der Rückstand vorsichtig mit Wasser behandelt und das darin Unlösliche aus Alkohol krystallisirt. Auf diese Weise wurde eine gute Ausbeute (fast 80 pCt. der theoretischen) von dem weiter unten beschriebenen Amid der Pentamethylbenzoësäure gewonnen, indess liess sich die Säure selber aus diesem Amid auf dem gewöhnlichen Wege ebenso wenig darstellen, wie dies nach der schon von Hofmann [2]) gemachten Beobachtung aus dem Nitril möglich ist. Concentrirte wässerige oder weingeistige Salzsäure wirkte auf das Amid erst bei einer Temperatur ein, bei welcher die Pentamethylbenzoësäure sich bereits in Kohlensäure und Pentamethylbenzol spaltet. Bei verschiedenen Versuchen, die Säure durch Erhitzen des Amids mit mässig concentrirter Schwefelsäure zu gewinnen, zeigte sich, dass auch hier die Temperatur, bis zu welcher das Amid der Einwirkung widersteht, derjenigen wenigstens sehr nahe liegt, bei welcher die Pentamethylbenzoësäure gespalten und das entstehende Pentamethylbenzol durch die Schwefelsäure in bekannter Weise weiter verändert

---

[1]) M. Gottschalk, Inaug.-Diss., Rostock 1888.

[2]) Hofmann, diese Berichte XVIII, 1825.

wird. Allerdings gelang es mitunter, in äusserst geringer Menge eine nahe über 200° schmelzende Säure zu isoliren, welche für die gesuchte Pentamethylbenzoësäure gehalten werden konnte, aber für eine praktische Darstellung der letzteren konnte dies Verfahren durchaus nicht in Betracht kommen.

5. Einwirkung von Natriumamalgam auf Brompentamethylbenzol und Chlorameisenester.

Bei Benutzung dieser Methode erhielt M. Gottschalk [1]) ebenfalls nur geringe Spuren einer Säure, doch dürfte in diesem Falle der Misserfolg nur auf die Unbekanntschaft mit der erst später von mir beobachteten Thatsache zurückzuführen sein, dass die Ester der Pentamethylbenzoësäure selbst bei stundenlangem Kochen mit alkoholischer Kalilauge nicht oder kaum verändert werden.

Das Quecksilberdipentamethylphenyl, $[C_6(CH_3)_5]_2Hg$ [1]), welches bei dieser Gelegenheit gewonnen wurde, ist fast unlöslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Aether, leicht in heissem Xylol, aus welchem es beim Erkalten in kleinen Prismen krystallisirt. Es schmilzt bei 266° und destillirt in höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung und Quecksilberabscheidung.

6. Einwirkung von Carbonylchlorid und Aluminiumchlorid auf Pentamethylbenzol.

Diese Reaction liefert leicht und in sehr befriedigender Ausbeute die gesuchte Pentamethylbenzoësäure.

In 50 g Phosgen, welches auf —10° abgekühlt war, trug ich 70 g Pentamethylbenzol und dann allmählich 5 bis 10 g Aluminiumchlorid ein, worauf das Ganze zwei Wochen lang unter jeweiligem Umschütteln bei nicht über 0° steigender Wintertemperatur stehen blieb. Die Flüssigkeit wurde dann kurze Zeit in flachen Schalen der feuchten Luft ausgesetzt, darauf mit Wasser und überschüssiger Natronlauge erwärmt, um das Säurechlorid in das Natriumsalz überzuführen, die Lösung des letzteren von dem unangegriffen gebliebenen Antheil des Pentamethylbenzols und kleinen Mengen von Ketonen getrennt und mit Salzsäure gefällt.

Pentamethylbenzoësäure, $C_6(CH_3)_5 . CO_2H$. Die Säure ist fast unlöslich in kaltem, etwas reichlicher löslich in siedendem Wasser, aus welchem sie beim Erkalten in feinen, flachen Nadeln krystallisirt. Sie löst sich namentlich in der Hitze sehr leicht in Alkohol, aber sehr wenig in Alkohol, der mit Salzsäuregas gesättigt ist. Aus ungefähr 70procentigem Weingeist krystallisirt sie besonders schön in durchsichtigen, sehr langen, dünnen, aber wohlausgebildeten, vier-

[1]) M. Gottschalk, Inaug.-Diss., Rostock 1888.

seitigen oder sechsseitigen Prismen, aus verdünnterem Weingeist in grossen, langen Blättern oder flachen Nadeln. Sie schmilzt bei 210.5°, ist mit Wasserdämpfen flüchtig und lässt sich bei einiger Vorsicht auch für sich ganz unzersetzt destilliren. Bei der Destillation mit Kalk liefert sie reines Pentamethylbenzol. Auch durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 200° wird leicht und vollständig die Spaltung in Pentamethylbenzol und Kohlensäure bewirkt. Ich habe die untere Temperaturgrenze, bei welcher diese Spaltung noch eintritt, nicht festgestellt. Jedenfalls liegt sie niedriger, als für irgend eine der bisher bekannten methylirten Benzoësäuren.

Das Calciumsalz, $(C_{12}H_{15}O_2)_2Ca$, ist ziemlich schwer löslich, und zwar in heissem Wasser nur wenig leichter als in kaltem. Es krystallisirt während des Verdampfens seiner Lösung ohne Krystallwasser in kleinen, derben, zarten, wohlausgebildeten Prismen.

Das Baryumsalz, $(C_{12}H_{15}O_2)_2Ba + 2H_2O$, welches namentlich in der Hitze viel leichter löslich ist, als das Calciumsalz, krystallisirt beim Erkalten in grossen, dünnen Blättern.

Der Methylester, $C_6(CH_3)_5 . CO_2 . CH_3$, wird leicht durch Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung der Säure gewonnen. Er ist fest, schmilzt bei 67.5°, erstarrt zu einer harten, langstrahlig krystallisirten Masse und siedet unzersetzt bei 299—300° [1]). Aus Alkohol oder Methylalkohol, worin der Ester leicht löslich ist, krystallisirt er in sehr grossen Blättern.

Der Ester wird ganz auffallend schwer verseift. Selbst nach mehrstündigem Kochen mit concentrirter alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler war nur eine geringe Spur zersetzt. Dagegen trat schnell vollständige Verseifung ein, als der Ester im geschlossenen Rohr mit alkoholischer Kalilauge auf 200 — 220° erhitzt wurde.

Das Amid, $C_6(CH_3)_5 . CO . NH_2$ [2]), von dessen Bildung aus Harnstoffchlorid und Pentamethylbenzol bereits die Rede war, krystallisirt aus Alkohol in rhombischen Blättchen, die bei 206° schmelzen. Es ist in heissem Wasser schwer, in kaltem fast garnicht löslich. Durch mehrstündiges Kochen mit starker alkoholischer Kalilauge wird es kaum angegriffen. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure erfolgt die Abspaltung der Amidogruppe erst über 150° und das Product ist dann nicht Pentamethylbenzoësäure, sondern das durch Kohlensäureabspaltung daraus entstandene Pentamethylbenzol.

Das Nitril, $C_6(CH_3)_5 . CN$, wurde schon vor vier Jahren von Hofmann [3]) aus dem Amidopentamethylbenzol dargestellt. Aus der

[1]) Quecksilber ganz im Dampf. An demselben Thermometer siedete α-Naphtylamin unter gleichen Bedingungen bei 301°.

[2]) M. Gottschalk, Inaug.-Diss., Rostock 1888.

[3]) Hofmann loc. cit.

Pentamethylbenzoësäure gewinnt man es leicht durch Erhitzen mit Bleirhodanid. Es destillirt dabei und erstarrt sofort zu einer farblosen, strahlig krystallinischen Masse. In Wasser ist es unlöslich, in eiskaltem Alkohol ziemlich schwer, in heissem sehr leicht löslich. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung krystallisirt es sehr schön in langen, glasglänzenden Nadeln.

Den Schmelzpunkt fand ich bei 170° (168° nach Hofmann), den Siedepunkt bei 294—295° (290—292°. H.).

Von alkoholischer Kalilauge wird das Nitril selbst bei 220° durchaus nicht angegriffen. Die Einwirkung concentrirter Salzsäure beginnt zwischen 210 und 215°, verläuft aber bei dieser Temperatur nur langsam. Unterbricht man das Erhitzen vor ihrer Beendigung, so ist dem unveränderten Nitril nicht etwa Pentamethylbenzoësäure, sondern ausschliesslich Pentamethylbenzol beigemengt. Bei 220—230° erfolgt die Zersetzung in Ammoniak, Pentamethylbenzol und Kohlensäure schnell und vollständig. Irgendwelche Nebenproducte oder eine Färbung treten dabei nicht auf.

Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Pentamethylbenzoësäure.

Die Pentamethylbenzoësäure löst sich in kalter Schwefelsäure zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit. Wird diese Lösung sofort oder nach kurzer Zeit in Wasser gegossen, so scheidet sich die Säure unverändert wieder aus. Lässt man aber die Schwefelsäurelösung längere Zeit bei Zimmertemperatur stehen, so beginnen nach einigen Stunden ähnliche Erscheinungen aufzutreten, wie bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Pentamethylbenzol, d. h. die Flüssigkeit färbt sich röthlich-gelb bis braun und lässt allmählich einen deutlichen Geruch nach schwefliger Säure hervortreten. Gleichzeitig beginnt eine langsame, regelmässige Kohlensäureentwickelung. Noch nach 8—14 Tagen findet man übrigens einen grossen Theil der Pentamethylbenzoësäure unverändert wieder. Fällt man durch Wasser und entzieht dem Niederschlag mittelst Sodalösung die unzersetzte Säure, so hinterbleibt ein bräunlicher Rückstand, der Hexamethylbenzol enthält. Dem letzteren sind höher schmelzende, gefärbte Substanzen beigemengt, wie sie durch langdauernde Einwirkung von Schwefelsäure auf Hexamethylbenzol entstehen, und es gelingt nur schwierig, durch Destillation im Vacuum und Krystallisiren aus toluolhaltigem Alkohol einen Theil des Hexamethylbenzols in reinem Zustande zu isoliren.

Die mit Wasser ausgefällte Flüssigkeit enthält ausser der Schwefelsäure nur Prehnitolsulfonsäure, die sich durch Ueberführung in ihr schwer lösliches Baryumsalz und das bei 187° schmelzende Sulfamid leicht identificiren lässt.

Die Zersetzung der Pentamethylbenzoësäure durch kalte Schwefelsäure verläuft also in der Weise, dass langsam Kohlensäure abgespalten und das Pentamethylbenzol in dem Maasse, wie es entsteht, zu Hexamethylbenzol und Prehnitol umgesetzt wird.

In analoger Weise wie durch Schwefelsäure wird die Pentamethylbenzoësäure auch durch kalte Salpeterschwefelsäure zersetzt. Unter rascher Kohlensäureabspaltung bilden sich Dinitroprehnitol (Schmelzpunkt 178°) und die harzigen, in überschüssigen kohlensauren Alkalien löslichen Zersetzungsproducte des Hexamethylbenzols.

Durolcarbonsäure, $C_6H(CH_3)_4 . CO_2H$.

Die Säure wurde nach demselben Verfahren, wie die Pentamethylbenzoësäure durch Einwirkung von Phosgen und Albuminiumchlorid auf Durol gewonnen.

Sie ist sehr wenig löslich in kaltem, etwas reichlicher in siedendem Wasser. Beim Erkalten der wässerigen Lösung krystallisirt sie in sehr kleinen, kurzen, vierseitigen Prismen. Von Alkohol wird sie äusserst leicht gelöst. Die sehr concentrirte alkoholische Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer aus flachen Prismen bestehenden Krystallmasse. Aus heissem, verdünntem Weingeist krystallisirt die Säure sehr schön in grossen, langen Blättern. Sie schmilzt bei 179° [1]) und erstarrt zu einer harten, gross krystallisirten Masse. Sie ist mit Wasserdämpfen flüchtig, bei einiger Vorsicht auch für sich ganz unzersetzt destillirbar. Durch Erhitzen mit starker Salzsäure auf 200—220° wird sie glatt in Durol und Kohlensäure gespalten.

Das Calciumsalz, $(C_{11}H_{13}O_2)_2Ca$, ist schwerlöslich, und zwar in heissem Wasser nicht wesentlich leichter, als in kaltem, so dass es sich nicht durch Abkühlen krystallisiren lässt. Während des Verdampfens scheidet es sich in kurzen, derben, harten Prismen ab. Es ist wasserfrei. Bei der Destillation mit Kalk liefert es reines Durol.

Baryumsalz, $(C_{11}H_{13}O_2)_2Ba + 4H_2O$. Mässig leicht löslich. Beim Erkalten seiner wässrigen Lösung krystallisirt es in zusammenhängenden Gruppen sehr kleiner Blätter.

Der Methylester, $C_6H(CH_3)_4 . CO_2 . CH_3$ krystallisirt aus Alkohol in Blättchen. Er schmilzt bei 59° und siedet unzersetzt bei 268—269° (Quecksilberfaden ganz im Dampf). Der geschmolzene

[1]) Die von Claus (diese Berichte XX, 3103) für Durolcarbonsäure gehaltene, bei 109° schmelzende Säure kann mit der meinigen nicht wohl identisch sein. Dagegen haben allem Anschein nach Meyer und Ador (Jahresberichte 1879 S. 562) in der »bei 180° schmelzenden, destillirbaren, in Wasser fast unlöslichen Säure«, welche sie neben anderen Producten durch Oxydation des Durylbenzoyls mittelst Kaliumpermanganat erhielten, bereits die Durolcarbonsäure unter Händen gehabt.

Ester erstarrt zu einer harten, grossblättrigen Krystallmasse. Die Verseifung mit alkoholischer Kalilauge erfolgt ebenso schwer, wie bei dem Ester der Pentamethylbenzoësäure. Nach mehrstündigem Kochen am Rückflusskühler war kaum eine Spur des Kaliumsalzes entstanden. Dagegen tritt schnell vollständige Verseifung ein, wenn der Ester mit alkoholischer Kalilauge im Rohr auf 210° erhitzt wird.

Das Nitril, $C_6H(CH_3)_4 . CN$, wurde durch trockne Destillation der Säure mit Bleirhodanid gewonnen. Es ist sehr leicht löslich in starkem Alkohol und krystallisirt daraus beim Erkalten in sehr langen, spröden, glasglänzenden Nadeln, die bei 76—77° schmelzen. Es gelingt nicht, durch Erhitzen mit Salzsäure aus dem Nitril wieder die Säure zu gewinnen, ebenso wenig, wie dies bei dem Nitril der Pentamethylbenzoësäure und bei dem von Hofmann[1]) dargestellten Nitril einer andern Tetramethylbenzoësäure möglich ist. Steigert man die Hitze auf 210—220°, so wird allerdings das Nitril gespalten, aber gleichzeitig zerfällt die Säure weiter in Kohlensäure und Durol.

Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Durolcarbonsäure.

Auch die Durolcarbonsäure wird von kalter Schwefelsäure zunächst unverändert gelöst. Allmählich tritt Bräunung und Schwefligsäuregeruch auf. Dabei wird äusserst langsam Kohlensäure entwickelt. Selbst nach mehreren Wochen kann die Hauptmenge der Säure durch Wasser unverändert wieder abgeschieden werden. Immerhin entstehen in sehr geringer Menge ein in kohlensaurem Natrium nicht löslicher, brauner Rückstand und wenigstens zwei Sulfonsäuren. Zusammengehalten mit der langsamen Kohlensäureentwicklung scheint dies eine analoge Zersetzung, wie sie bei der Pentamethylbenzoësäure stattfindet, anzudeuten. Bei dem trägen Verlauf der Reaction wird indess das auch hier zu erwartende Hexamethylbenzol durch die Schwefelsäure anscheinend vollständig zerstört.

Jedenfalls ergab der Versuch mit Sicherheit, dass bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf die Durolcarbonsäure nicht etwa, wie bei den pentaalkylirten Benzolen, eine Umsetzung in die nächst höhere und die nächst niedrigere homologe Verbindung stattfindet, eine Umsetzung, bei welcher hier ausser der Pentamethylbenzoësäure oder ihren Umwandlungsproducten eine Trimethylbenzoësäure hätte auftreten müssen.

Ebenso wenig wird eine Uebertragung des Carboxyls bewirkt.

---

[1]) Diese Berichte XX, 3103.

247. A. Ladenburg: Moleculargewichtsbestimmungen aus dem osmotischen Druck.

(Eingegangen am 16. Mai.)

Van't Hoff hat in einer sehr interessanten und wichtigen Abhandlung[1]) die Analogie zwischen den Gesetzen verdünnter Lösungen und Gasen nachgewiesen und zwar hat er dafür sowohl theoretische wie experimentelle Belege beibringen können. So hat er namentlich die Anwendbarkeit des Boyle'schen (Mariotte'schen), des Gay-Lussac'schen und auch des Avogadro'schen Gesetzes für verdünnte Lösungen dargethan. In experimenteller Hinsicht konnte er sich dabei auf Versuche von Pfeffer[2]) und de Vries[3]) stützen, die, wenn sie ihm auch kein reiches Beobachtungsmaterial darboten, doch als wesentliche Stütze seiner Anschauungen dienen konnten, sodass diese in den allerdings nicht sehr grossen Kreisen, in denen sie bekannt und studirt wurden, ziemlich allgemeine Anerkennung fanden.

Der Nachweis der Gültigkeit von Avogadro's Gesetz in Lösungen giebt die principielle Möglichkeit von Moleculargewichtsbestimmungen in Lösung befindlicher Körper durch Bestimmung des osmotischen Druckes, und ich habe mir die Aufgabe gestellt, eine Methode auszuarbeiten, welche die Verwendung dieses Princips für chemische Zwecke gestattet. Denn so ausgezeichnet auch die Untersuchungen von Pfeffer und de Vries genannt werden müssen, so glaube ich doch nicht, dass diese in chemischen Laboratorien sich einbürgern können, der grossen experimentellen Schwierigkeiten wegen, mit denen beide verknüpft sind. Immerhin erschien mir Pfeffer's Methode für meine Zwecke noch eher geeignet, als die von de Vries, und ich habe mich daher im Princip an jene gehalten.

Ich habe wie Pfeffer mit porösen Thonzellen gearbeitet, die eine Niederschlagsmembran als »halbdurchlässige Wand« enthielten, doch ist es mir gelungen, sowohl die Herstellung der Zelle wie die der Membran so einfach zu gestalten, dass dieselbe Jedem, der sie einmal kennen gelernt hat, leicht gelingen wird. Trotzdem halte ich die Methode noch für verbesserungsbedürftig, denn sie erfordert noch immer eine verhältnissmässig lange Zeit (etwa 24 Stunden) und liefert noch keine genauen Resultate (Fehlergrenze etwa 8 — 10 pCt.). Ich beabsichtige daher auch heute nicht, die Details der Methode näher zu be-

---

[1]) Zeitschr. für phys. Chem. I, 481.

[2]) Osmotische Untersuchungen, Leipzig 1877, vergl. auch Ladenburg, Handwörterbuch d. Chem., Art. Diffusion von E. Wiedemann.

[3]) Pringsheim's Jahrbücher, Bd. XIV, s. auch dessen spätere Untersuchungen: Zeitschr. für phys. Chem. II, 415 und 440, wo das Moleculargewicht der Raffinose mittelst der plasmolytischen Methode bestimmt wird.

schreiben, sondern setze meine Bemühungen, dieselbe zu vereinfachen und zu verbessern, weiter fort. Durch diese Notiz möchte ich mir das Recht wahren, ungestört in dieser Richtung weiter arbeiten zu können, indem ich einige der von mir erhaltenen Resultate hier folgen lasse.

Dabei bedeutet t die Temperatur, P den osmotischen Druck, G das Gewicht der in 100 ccm gelösten Substanz und M das gefundene Moleculargewicht.

Es war

Traubenzucker:

$t = 10.6^0$, $P = 162.5$, $G = 0.1789$.
$M = 194$ (berechnet 180).

Resorcin:

$t = 11^0$, $P = 157.3$, $G = 0.1068$.
$M = 119.9$ (berechnet 110).
$t = 16^0$, $P = 156.9$, $G = 0.1104$.
$M = 126$ (berechnet 110).

Rohrzucker:

$t = 13^0$, $P = 162.8$, $G = 0.3399$.
$M = 373.8$ (berechnet 342).
$t = 17^0$, $P = 161.9$, $G = 0.3399$.
$M = 387.4$ (berechnet 342).

Benzoësäuresulfinid (Saccharin):

$t = 16^0$, $P = 56.3$, $G = 0.0533$.
$M = 170$ (berechnet 183).
$t = 18.2^0$, $P = 58.4$, $G = 0.0533$.
$M = 165$ (berechnet 183).

Fast selbstverständlich erscheint, dass ich, sobald die Methode den von mir erstrebten Grad von Sicherheit und Genauigkeit besitzt, dieselbe auch benutzen werde, um den Krystallwassergehalt gelöster Körper, den von van't Hoff eingeführten Coëfficienten i[1]), dessen physikalische Bedeutung namentlich durch Planck[2]) und Arrhenius[3]) aufzuklären versucht wurde, u. A. m. zu bestimmen.

Meinem Assistenten D. Baurath sage ich für die mir bei diesen Versuchen geleistete Hülfe besten Dank.

---

[1]) loc. cit.
[2]) Zeitschr. für phys. Chem. I, 577.
[3]) ibid. I, 631.

248. Karl Auwers und Victor Meyer: Ueber Tetraphenylbernsteinsäurenitril.

(Eingegangen am 17. Mai.)

Bekanntlich erhielt Knövenagel im hiesigen Laboratorium durch Einwirkung von Jod und Natriumäthylat auf Desoxybenzoïn die beiden isomeren Bidesyle [1]). Da wie im Desoxybenzoïn, so auch im Diphenylacetonitril, $(C_6H_5)_2 . CH . CN$, ein substituirbares Wasserstoffatom vorhanden ist, so durfte man erwarten, von diesem Körper aus auf dem gleichen Wege zu dem Nitril der Tetraphenylbernsteinsäure zu gelangen:

$$2(C_6H_5)_2 \equiv CH \cdots CN + J_2 = 2HJ + (C_6H_5)_2 \equiv \underset{\underset{CN}{|}}{C} - \underset{\underset{CN}{|}}{C} \equiv (C_6H_5)_2.$$

Da die Gewinnung dieses Körpers, sowie der zugehörigen Säure für uns von Interesse war, so haben wir die Reaction durchgeführt.

Löst man 1 Atom Natrium in absolutem Alkohol auf und fügt dazu 1 Mol. Diphenylacetonitril — nach dem von Neure [2]) angegebenen Verfahren gewonnen —, so scheidet sich beim Erkalten ein dicker, weisser Krystallbrei aus. Fügt man darauf die ätherische Lösung von 1 Atom Jod in kleinen Portionen hinzu, so verschwindet die Farbe des Jods augenblicklich, während im Uebrigen äusserlich kaum eine Veränderung wahrzunehmen ist. Man versetzt darauf mit Wasser, filtrirt den ungelöst bleibenden, weissen Körper ab und wäscht ihn mit Wasser und heissem Alkohol aus. Das so erhaltene Product ist reines Tetraphenyläthylencyanid. Nebenproducte entstehen bei der Reaction nicht, ausser geringen Mengen von Jodoform, welche durch das erwähnte Waschen mit heissem Alkohol entfernt werden. Die Ausbeute an dem neuen Nitril ist quantitativ.

Zum Zwecke der Analyse wurde die Verbindung aus heissem Eisessig umkrystallisirt, aus dem sie sich in kleinen, flachen Nadeln abscheidet.

I. 0.2504 g Substanz gaben mit Bleichromat verbrannt 0.8013 g Kohlensäure und 0.1223 g Wasser.

II. 0.1302 g Substanz gaben 8.75 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 743 mm Druck.

	Ber. für $C_{28}H_{20}N_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	87.50	87.30	—	pCt.
H	5.21	5.43	—	»
N	7.29	—	7.55	»

[1]) Diese Berichte XXI, 1358.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 250, 143.

Der Körper ist äusserst schwer löslich in heissem Alkohol, Aether und Ligroïn, schwer löslich in Eisessig, leicht dagegen in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Eine nahe zum Sieden erhitzte Lösung der Substanz in Eisessig zeigt eine deutliche röthliche Färbung, welche beim Erkalten wieder verschwindet.

Einen charakteristischen Schmelzpunkt besitzt die Verbindung nicht; auf höhere Temperatur erhitzt, zersetzt sie sich nämlich allmählich, und das Schmelzen tritt hierbei, je nachdem man mehr oder weniger rasch erhitzt, bei sehr verschiedenen Temperaturen ein; durch sehr langsames Erhitzen kann man die Substanz schon bei etwa 180° zum Schmelzen bringen, bei mässig raschem Erwärmen schmilzt sie etwa bei 213—215°, während man bei sehr raschem Erhitzen die Temperatur bis gegen 230° steigern kann, bevor die Substanz sich zu verflüssigen beginnt.

Grosse Aehnlichkeit mit dem vorliegenden Körper zeigt eine von Neure[1]) als polymeres Diphenylacetonitril beschriebene Substanz, welche bei der Einwirkung von salpetriger Säure, bezw. Amylnitrit und Natriumäthylat, auf Diphenylacetonitril entsteht. Da der Unterschied in der empirischen Zusammensetzung zwischen Diphenylacetonitril und Tetraphenylbernsteinsäurenitril nur ein Wasserstoffatom beträgt, erschien es wohl möglich, dass der fragliche Körper irrthümlich als ein Polymeres des Diphenylacetonitrils angesprochen, in Wirklichkeit aber identisch mit dem von uns dargestellten Körper sei. Wir bereiteten uns daher die betreffende Verbindung durch Einwirkung von Amylnitrit und Natriumäthylat auf Diphenylacetonitril, und in der That verhielten sich beide Körper bei einer genauen Vergleichung neben einander bis auf die kleinsten Einzelheiten völlig gleich, so dass an ihrer Identität nicht zu zweifeln ist. Die salpetrige Säure übt mithin auf das Diphenylacetonitril keine polymerisirende, sondern eine oxydirende Wirkung aus, indem unter Verlust zweier Wasserstoffatome zwei Molecüle desselben zu einem Molecül Tetraphenylbernsteinsäurenitril zusammentreten.

Ausser dem eben besprochenen Körper existirt noch ein zweiter, der ebenfalls als polymeres Diphenylacetonitril beschrieben worden ist, nämlich das »Isodiphenylacetonitril«, welches Anschütz und Romig[2]), bei der Reduction des Dinitrils des unsymmetrischen Diphenyläthans als Nebenproduct erhalten haben. Indessen deutet der von Anschütz und Romig gefundene Wasserstoffgehalt, (auf den es hier wesentlich ankommt), viel mehr auf die Formel eines Tetraphenylbernsteinsäurenitrils als auf die eines polymeren Diphenylacetonitrils; denn bei Zugrundelegung der Formel von Anschütz und

[1]) Loc. cit. 148.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 233, 349.

Romig müsste man annehmen, dass diese Forscher den Wasserstoffgehalt in ihren beiden Analysen zu niedrig gefunden hätten:

	Berechnet für Polymeres Diphenylacetonitril	Berechnet für Tetraphenylbernsteinsäurenitril	Gefunden von Anschütz und Romig. I.	Gefunden von Anschütz und Romig. II.
C	87.05	87.50	87.32	86.90 pCt.
H	5.70	5.21	5.58	5.54 »

Auf unsere Bitte stellte uns Hr. Prof. Anschütz eine Probe des fraglichen Körpers freundlichst zur Verfügung, wofür wir ihm zu bestem Danke verpflichtet sind. Auch diese Substanz unterschied sich in keiner Weise von unserem Nitril, zumal schmolzen beide Präparate an demselben Thermometer neben einander erhitzt stets bei derselben, mit der Art des Erhitzens wechselnden Temperatur; die Angabe von Anschütz und Romig, der Schmelzpunkt des Körpers liege bei 167—169°, beruht daher auf einem Versehen. Dieser zweite polymere Diphenylacetonitril ist mithin gleichfalls identisch mit dem Tetraphenylbernsteinsäurenitril.

Göttingen, Universitäts-Laboratorium.

---

249. H. Strassmann: Vergleichung zweier isomerer Methyldesoxybenzoine.

(Eingegangen am 17. Mai.)

Wie P. Griess[1]) gezeigt hat, erweisen sich solche Diazoamidokörper, welchen nach ihrer Bildungsweise die Formeln

$$a-N_2-NH-b \quad \text{und} \quad b-N_2-NH-a$$

zukommen sollten, in Wahrheit nicht isomer, sondern identisch.

Es schien interessant, zu ermitteln, ob stickstofffreie Körper, deren Constitution sich durch ähnlich geringe Differenzen unterscheidet, gleiche oder abweichende Eigenschaften zeigen, eventuell von welcher Grössenordnung die etwa aufgefundenen Verschiedenheiten sein würden.

Ich habe zu diesem Zwecke die Ketone:

$$C_6H_5-CH_2-CO-\underbrace{C_6H_4.CH_3}_{p} \quad \text{und} \quad \underbrace{CH_3.C_6H_4}_{p}-CH_2-CO-C_6H_5$$

dargestellt und mit einander verglichen.

---

[1]) P. Griess, Phil. Trans. 1864, III, 678, 700; diese Berichte VII, 1619; cf. Sarauw, diese Berichte XIV, 2447.

Ersteres Keton, das *p*-Methyldesoxybenzoïn oder *p*-Tolylbenzylketon, bereitete ich nach Mann's[1]) Angaben aus Phenylessigsäurechlorid und Toluol; es bildete weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 109°. Dass das Keton in der That ein *p*-Derivat ist, zeigt die Oxydation mit Salpetersäure, welche *p*-Toluyl- und Terephtalsäure liefert.

Das zur Vergleichung dienende, bisher noch nicht dargestellte Isomere erhielt ich aus dem Chlorid der Säure $p\text{-}C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2COOH \end{matrix}$, welche ich nach Radziszewski[2]) darstellte. Zur Verseifung des zunächst erhaltenen Nitrils wird am besten im zugeschmolzenen Rohre mit Salzsäure erhitzt, während die Städel'sche[3]) Methode: Verseifung mit Schwefelsäure, die bei analogen Säuren vorzügliche Resultate liefert, in diesem Falle wenig glatt verlief.

Die Säure erwies sich mit der von Radziszewski erhaltenen als durchaus identisch, zeigte nur einen um 2° höheren Schmelzpunkt, nämlich bei 94°, während Klaus und Croseberg[4]) denselben zu 74° angeben. Nur bei einem Versuche erhielt ich einen Körper, der einen etwa um 100° höheren Schmelzpunkt, 192°, aufwies. Da der Körper saure Eigenschaften zeigte, so wurde ein Silbersalz dargestellt und analysirt.

0.2408 g bei 100° getrocknete Substanz gaben 0.1006 g = 41.77 pCt. Silber.

Da der Silbergehalt des *p*-tolylessigsauren Silbers 42.02 pCt. ist, so wies die Substanz den annähernd gleichen Silbergehalt auf. Ueber die Natur dieser Säure vermag ich Näheres nicht anzugeben; es ist nicht undenkbar, dass eine Säure der Formel:

$$CH_3 . C_6H_4 . CHCOOH . CHCOOH . C_6H_4 . CH_3$$

vorlag.

Ein Natriumsalz der wenig untersuchten *p*-Tolylessigsäure wird erhalten, wenn man die Säure in heissem Wasser löst, mit einer zur Neutralisation ungenügenden Menge kohlensauren Natriums versetzt, die überschüssige Säure durch Ausschütteln mit Aether entfernt und concentrirt. Das Salz wird so in weissen, in Wasser ziemlich leicht löslichen Nadeln erhalten.

Bei der Analyse gaben:

0.2809 g Substanz 0.1127 g Natriumsulfat.

	Ber. für $C_9H_9O_2Na$	Gefunden
Na	13.37	13.02 pCt.

---

[1]) Mann, diese Berichte XIV, 1646; cf. Pampel, Inauguraldissertation, Göttingen 1887.

[2]) Radziszewski, diese Berichte XV, 1744, XVIII, 1281.

[3]) Städel, diese Berichte XVI, 24.

[4]) Klaus und Croseberg, diese Berichte XX, 2051.

Die Säure wurde nach der von Anschütz und Berns[1]) für das Phenylessigsäurechlorid angegebenen Vorschrift ins Chlorid übergeführt; letzteres mit Benzol und Aluminiumchlorid behandelt liefert das gesuchte *p*-Xylylphenylketon als einen in weissgelben 4seitigen Säulen krystallisirenden Körper vom Schmelzpunkt 94° (in Alkohol gelbe Lösung mit auffallend schönem violetten Oberflächenschimmer). Die Ausbeute an Keton war in diesem Falle bei weitem kleiner, als bei Darstellung des isomeren. Die Analyse gab folgende Werthe:

0.2108 g Substanz lieferten 0.6616 g Kohlensäure und 0.133 g Wasser.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}O$	Gefunden
C	85.71	85.59 pCt.
H	6.66	7.11 »

Obwohl schon Krystallform und Schmelzpunkt die Verschiedenheit beider Ketone zeigen, wurden zur weiteren Unterscheidung noch die Oxime dargestellt.

Das *p*-Tolylbenzylketon gab mit der äquivalenten Menge freien Hydroxylamins etwa 12 Stunden in alkoholischer Lösung gekocht, ein in Wasser unlösliches, aus Alkohol in weissen Blättchen krystallisirendes Oxim, vom Schmelzpunkt 131°. Dass ein Monoxim vorlag, zeigte die Analyse.

0.2013 g Substanz gaben bei 756 mm Druck und 18° 11 ccm feuchten Stickstoff.

	Ber. für $C_{15}H_{15}NO = 225$	Gefunden
N	6.22	6.34 pCt.

Das *p*-Xylylphenylketon unterschied sich auch insofern, als es bei der gleichen Behandlung kein Oxim lieferte. Dasselbe wird aber leicht erhalten nach der von K. Auwers[2]) angegebenen Methode und bildet weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 109°, welche mit concentrirter Salzsäure erhitzt Hydroxylamin abspalten.

Sonach zeigen die beiden isomeren Ketone:

$$C_6H_5-CH_2-CO-C_6H_4\underbrace{.CH_3}_{p} \text{ und } C_6H_4\underbrace{.CH_3}_{p}-CH_2-CO-C_6H_5$$

so grosse Verschiedenheiten, wie sie bei derart isomeren Verbindungen nur zu erwarten sind. Identität oder auch nur Aehnlichkeit der Eigenschaften, wie bei Diazoamidoverbindungen von analogen Verschiedenheiten der Structur, wurde nicht beobachtet.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

---

[1]) Anschütz und Berns, diese Berichte XX, 1389.

[2]) K. Auwers, diese Berichte XXII, 604.

250. C. Loring Jackson: Ueber die Constitution von Bromdinitrophenylmalonsäureester.

(Eingegangen am 16. Mai.)

In einer früheren Mittheilung[1]) haben W. S. Robinson und ich gezeigt, dass die Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Tribromdinitrobenzol, vom Schmelzpunkt 192°, darin besteht, dass ein Bromatom durch den Malonsäureesterrest, $CH(COOC_2H_5)_2$, ein zweites durch Wasserstoff ersetzt wird, sodass das Hauptproduct der Reaction der Bromdinitrophenylmalonsäureester bildet. Durch spätere noch nicht veröffentlichte Versuche haben wir gefunden, dass dieser Ester in eine Bromdinitrophenylessigsäure vom Schmelzpunkt 177° quantitativ übergeführt werden kann. Aus dieser Säure lässt sich das Grete'sche Bromdinitrotoluol[2]), vom Schmelzpunkt 103—104°, mit der grössten Leichtigkeit erhalten. Da die Bestimmung der Stelle, welche die Nitrogruppe und das Brom in dieser Substanz einnehmen, die Constitution unseres substituirten Malonsäureesters ohne Weiteres feststellen würde, so haben die HH. stud. W. B. Bentley und W. H. Warren das Studium dieses Gegenstandes auf meine Veranlassung unternommen, und zwar mit den folgenden Resultaten.

Das Grete'sche Bromdinitrotoluol wurde mit alkoholischem Ammoniak erhitzt, wodurch es in ein bei 193° schmelzendes Dinitrotoluidin übergeführt wurde, welches also mit dem von Hepp[3]) durch die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf γ-Trinitrotoluol erhaltenen Körper identisch ist. Es ist bemerkenswerth, dass das Bromdinitrotoluol bei der Behandlung mit alkoholischem Ammoniak zuerst eine tiefblaue Lösung liefert, welche nach und nach braungelb wird, also genau dasselbe Verhalten, welches Hepp unter denselben Bedingungen bei dem γ-Trinitrotoluol beobachtet hat.

Aus der bekannten Constitution des Grete'schen Brommononitrotoluols (CH_3, Br, NO_2, 1, 3, 6) ergiebt sich, dass für das oben beschriebene Dinitrotoluidin nur zwei Formeln in Betracht kommen können, nämlich: CH_3, NH_2, NO_2, NO_2, 1, 3, 4, 6 oder 1, 3, 2, 6, da es höchst unwahrscheinlich ist, dass die zweite Nitrogruppe die Metastellung einnimmt, und es fällt deshalb die andere mögliche Formel 1, 3, 4, 5 aus. Vor kurzer Zeit berichtete Staedel[4]), dass A. Kolb ein Dinitrotoluidin von der Constitution CH_3, NH_2, NO_2, NO_2, 1, 3, 4, 6 erhalten hatte, ohne jedoch den Schmelzpunkt oder irgend eine

[1]) Diese Berichte XXI, 2034; Amer. Chem. Journ. XI, 93.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 177, 258.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 215, 368.
[4]) Diese Berichte XXII, 215.

sonstige Eigenschaft desselben zu erwähnen; da nun die HH. Bentley und Warren ihr Dinitrotoluidin auf keine Weise mit diesem Staedel'schen Körper identificiren konnten, so waren sie genöthigt, die Constitution ihrer Substanz durch Eliminiren der Amidogruppe zu bestimmen. Das so erhaltene Dinitrotoluol schmolz bei 71°, besitzt also die Constitution CH_3, NO_2, NO_2, 1, 2, 4. Hieraus geht hervor, dass dem Dinitrotoluidin vom Schmelzpunkt 193° die Constitution CH_3, NH_2, NO_2, NO_2, 1, 3, 4, 6 zukommt, und dass es mit dem von Staedel erwähnten Körper identisch sein muss.

Es ist damit bewiesen, dass der Bromdinitrophenylmalonsäureester die Constitution $CH(COOC_2H_5)_2$, Br, NO_2, NO_2, 1, 3, 4, 6 besitzt, indem der Malonsäureesterrest ein zwischen dem Wasserstoff und einer Nitrogruppe des Tribromdinitrobenzols sich befindendes Bromatom ersetzt hat, während das Bromatom, welches durch Wasserstoff ersetzt wird, zwischen den beiden Nitrogruppen steht. Ferner ist es bemerkenswerth, dass das dritte Bromatom, welches dieselbe Stelle in dem Tribromdinitrobenzolmolekül einnimmt wie dasjenige, welches durch den Malonsäureesterrest ersetzt wurde, bei der Reaction garnicht angegriffen wurde. Wir haben jedoch gefunden, dass dieses letzte Bromatom durch Anilin unter Bildung eines Anilidodinitrophenylmalonsäureesters leicht ersetzt werden kann, aber unsere Versuche, es durch den Malonsäureesterrest zu ersetzen, sind bis jetzt erfolglos geblieben.

Die HH. Bentley und Warren werden den ausführlichen Bericht ihrer Arbeit an anderem Orte veröffentlichen. An dieser Stelle möchte ich nur noch hinzufügen, dass sie ein neues bei 143° schmelzendes Bromtrinitrotoluol erhalten haben.

Harvard Universität, Cambridge, U.S.A., den 23. April 1889.

---

251. A. Rossolymo: Zur Kenntniss der Substituirbarkeit der Methylenwasserstoffatome im Benzylcyanid.

(Eingegangen am 17. Mai.)

Bekanntlich war V. Meyer bei seinen Untersuchungen über die Substituirbarkeit der Methylenwasserstoffatome des Benzylcyanides, welche er in Gemeinschaft mit Janssen[1]) und Neure[2]) durchgeführt hatte, auf höchst eigenthümliche Verhältnisse gestossen. Es

[1]) Ann. Chem. Pharm. 250, 125.
[2]) Ibid. 140.

hatte sich herausgestellt, dass im methylirten und im äthylirten Benzylcyanid das zweite Wasserstoffatom der Methylengruppe mit Leichtigkeit durch Benzyl, $C_6H_5.CH_2$ —, ersetzt werden kann, zumal wenn man bei der Reaction statt des sonst gebräuchlichen alkoholischen Natriumäthylats festes Aetznatron anwendet. Ganz anders verhielt sich dagegen das benzylirte Benzylcyanid, indem es auf keine Weise gelang, in diesen Körper einen zweiten Benzylrest einzuführen. Umgekehrt erwiesen sich das phenylirte Benzylcyanid, das Nitril der Diphenylessigsäure, und ebenso das Toluylbenzylcyanid, das Isomere des Benzylbenzylcyanids als äusserst reactionsfähig, denn der Ersatz des zweiten Methylenwasserstoffatomes durch Benzyl erfolgte bei diesen Verbindungen noch weit leichter als bei dem Methyl- oder Aethylbenzylcyanid.

Man stand also vor folgender merkwürdigen Reihe von Körpern:

$$C_6H_5.C\begin{cases}CN\\CH_3\\H^*\end{cases};\quad C_6H_5.C\begin{cases}CN\\C_2H_5\\H^*\end{cases};\quad C_6H_5.C\begin{cases}CN\\C_6H_5\\H^*\end{cases};\quad C_6H_5.C\begin{cases}CN\\C_6H_4.CH_3\\H^*\end{cases};$$

substituirbar,

$$C_6H_5.C\begin{cases}CN\\CH_2.C_6H_5\\H^*\end{cases}$$

nicht substituirbar.

Zur Erklärung dieser auffallenden Thatsachen bot sich in erster Linie folgende Annahme dar. Ersetzt man im Benzylcyanid ein Methylenwasserstoffatom der Reihe nach durch immer höher moleculare Reste, so wird der Ersatz des zweiten Wasserstoffatomes durch Benzyl, der anfangs leicht erfolgt, mit wachsender Atomzahl der ersten Substituenten immer schwieriger zu bewerkstelligen sein, bis man schliesslich an eine Grenze gelangt, von der ab diese Substitution überhaupt nicht mehr zu erzielen ist.

Hierdurch würde es verständlich werden, dass sich Methyl- und Aethylbenzylcyanid leicht benzyliren lassen, das Benzylbenzylcyanid dagegen gar nicht. Das abweichende Verhalten des Phenyl- und Tolylbenzylcyanids, in denen ja auch das erste Wasserstoffatom durch einen hochmolecularen Rest ersetzt ist, findet seine genügende Erklärung in der negativen Natur der eingetretenen Phenyl-, bezw. Tolylgruppe, welche den sauren Charakter des zweiten Wasserstoffatomes derartig verstärken, dass eine Substitution desselben durch Benzyl ohne Schwierigkeit erfolgen kann.

Um die Richtigkeit dieser Annahme zu prüfen, war es nothwendig eine Reihe höherer Alkyle in das Benzylcyanid einzuführen und zu untersuchen, ob in der That von einer bestimmten Moleculargrösse dieser Alkyle an die entstandenen alkylirten Benzylcyanide einer weiteren Substitution durch Benzyl nicht mehr fähig seien.

Die experimentelle Bearbeitung dieser Frage wurde mir von Hrn. Prof. V. Meyer übertragen, und ich erlaube mir in Folgendem die Ergebnisse dieser Arbeit mitzutheilen.

Propylbenzylcyanid.

Zunächst wurde das propylirte Benzylcyanid dargestellt und einer näheren Untersuchung unterworfen.

28.5 g (1 Mol.) Benzylcyanid, 30 g (1 Mol.) norm. Propylbromid und 9.8 g (1 Mol.) festes trocknes Aetznatron wurden in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben zusammengebracht und ca. 2 Stunden über freier Flamme digerirt. Um aus dem Reactionsproduct etwa vorhandenes, unverändertes Benzylcyanid zu entfernen, wurde das Gemisch mit Benzaldehyd und Natriumäthylat versetzt: das Benzylcyanid wird hierdurch quantitativ in Phenylzimmtsäurenitril, $C_6H_5 . C\begin{matrix}/CN \\ \backslash CH.C_6H_5\end{matrix}$, übergeführt, und da dasselbe sehr hoch — bei 360° — siedet, so kann es leicht durch fractionirte Destillation von dem alkylirten Benzylcyanid, welches mit Bittermandelöl nicht reagirt, getrennt werden.

Bei der genannten Verarbeitung des Reactionsproductes, die auch in allen folgenden Fällen inne gehalten wurde, zeigte es sich indessen, dass das erwartete Propylbenzylcyanid sich nicht gebildet hatte. Ich stellte daher einen zweiten Versuch an, bei dem ich an Stelle des Propylbromides Propyljodid anwandte.

Aus 20 g Benzylcyanid, 27.3 g normalem Propyljodid und 7.8 g Aetznatron erhielt ich auf die oben beschriebene Weise eine farblose Flüssigkeit, die bei 260—261° unzersetzt siedete, und deren Analyse folgende auf die Formel eines Propylbenzylcyanides stimmende Resultate lieferte.

I. 0.1855 g Substanz gaben bei 11° C. und 758 mm Druck 13.8 ccm feuchten Stickstoff.

II. 0.1754 g Substanz gaben bei 13° C. und 758 mm Druck 13.2 ccm feuchten Stickstoff.

Ber. für $C_6H_5.CH.CN$ / C_3H_7		Gefunden I.	Gefunden II.
N	8.81	8.84	8.87 pCt.

n-Propylphenylessigsäure.

Um den Körper näher zu charakterisiren, stellte ich durch Erhitzen der Flüssigkeit mit Salzsäure im Rohre auf 180—190° die entsprechende Säure, die Propylphenylessigsäure, dar. Dieselbe krystallisirt aus Ligroïn in kleinen weissen Nadeln, welche bei 51—52° schmelzen. Die Analyse des Silbersalzes gab folgende Resultate:

0.0685 g Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0.0261 g Silber.

Ber. für $C_6H_5.\dot{C}H.COOAg$ / $\dot{C}_3H_7$		Gefunden
Ag	37.90	38.21 pCt.

Propylbenzylbenzylcyanid.

Das Propylbenzylcyanid lässt sich leicht nach der Aetznatronmethode benzyliren.

Aus 5 g Propylbenzylcyanid, 4.5 g Benzylchlorid und 1.5 g Aetznatron erhielt ich ein Oel, welches zwischen 330—340° überdestillirte und nach einigen Tagen zu einer weissen festen Masse erstarrte. Die Substanz krystallisirt aus Ligroïn in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 63°.

Analyse:

0.1890 g Substanz gaben bei 10.5° C. und 739 mm Druck 9.3 ccm feuchten Stickstoff.

Ber. für $C_6H_5.\dot{C}H_2.C_6H_5$ / $\dot{C}.CN$ / $\dot{C}_3H_7$		Gefunden
N	5.62	5.70 pCt.

Die Thatsache, dass das Propylbenzylcyanid sich leicht benzyliren lässt, steht völlig im Einklang mit den Beobachtungen, welche V. Meyer am Methyl- und Aethylbenzylcyanid machte.

Amylbenzylcyanid.

Ich schritt darauf weiter zur Darstellung eines Amylbenzylcyanides. Das Amyljodid, sowie die zu den späteren Versuchen nöthigen Jodide (mit Ausnahme vom Hexyljodid), stellte ich mir selbst dar, indem ich die betreffenden Alkohole mit rauchender Jodwasserstoffsäure im Rohr auf 100° erhitzte und die Reactionsproducte rectificirte.

Aus 13 g Benzylcyanid, 23 g Amyljodid und 4.5 g Aetznatron erhielt ich das Amylbenzylcyanid als eine farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 276°.

Analyse:

0.1818 g Substanz gaben bei 11° und 749 mm Druck 11.6 ccm feuchten Stickstoff.

Ber. für $C_6H_5.\dot{C}H.CN$ / $\dot{C}_5H_{11}$		Gefunden
N	7.49	7.49 pCt.

Amylbenzylbenzylcyanid.

Auch das Amylbenzylcyanid lässt sich leicht benzyliren. Das aus 5 g Amylbenzylcyanid, 3.4 g Benzylchlorid und 1.1 g Aetznatron erhaltene Product ging zwischen 330 und 350° über, erstarrte nach

einiger Zeit und krystallisirte aus Alkohol in schönen, farblosen Krystalldrusen, deren Schmelzpunkt bei 73—74° lag.

Analyse:

0.1774 g Substanz gaben bei 13° und 742 mm Druck 8.00 ccm feuchten Stickstoff.

Ber. für $C_6H_5.\overset{CH_2.C_6H_5}{\underset{C_5H_{11}}{C}}.CN$		Gefunden
N	5.06	5.20 pCt.

Als nächst höheres Homologes stellte ich das

Hexylbenzylcyanid

dar aus 11 g Benzylcyanid, 20 g normalem secundären Hexyljodid und 4 g Aetznatron. Ich erhielt den Körper als eine gelbe ölige Flüssigkeit vom Siedepunkt 287°.

Analyse:

0.1943 g Substanz gaben bei 11° und 755 mm Druck 11.5 ccm feuchten Stickstoff.

Ber. für $C_6H_5.\overset{CH.CN}{\underset{C_6H_{13}}{C}}$		Gefunden
N	6.96	7.01 pCt.

Während sich das Amylbenzylcyanid noch, wie bemerkt, ohne Schwierigkeit benzyliren liess, scheiterten bei diesem Körper alle dahin zielenden Versuche; auf keine Weise gelang es, den Benzylrest in das Hexylbenzylcyanid einzuführen.

Zu dem gleichen Ergebnisse führten die Versuche, welche ich mit dem

Heptylbenzylcyanid

anstellte.

Dasselbe wurde aus 14.5 g Benzylcyanid, 28 g Heptyljodid und 5 g Aetznatron in der üblichen Weise gewonnen. Die Verbindung stellte eine gelbe, ölige Flüssigkeit dar, die bei 327° C. siedete.

Analyse:

0.2201 g Substanz gaben bei 11° und 752 mm Druck 12.0 ccm feuchten Stickstoff.

Ber. für $C_6H_5.\overset{CH.CN}{\underset{C_7H_{15}}{C}}$		Gefunden
N	6.51	6.43 pCt.

Auch dieser Körper erwies sich der Benzylirung unzugänglich.

Endlich stellte ich noch das

Octylbenzylcyanid

dar. Ich erhielt dasselbe aus 14 g Benzylcyanid, 29 g Octyljodid und 4.8 g Aetznatron als ein bei 328° siedendes dickes gelbes Oel.

Analyse:

0.2047 g Substanz bei 14° und 757 mm Druck gaben 11 ccm feuchten Stickstoff.

Ber. für $C_6H_5.\underset{C_8H_{17}}{\dot{C}}H.CN$		Gefunden
N	6.11	6.29 pCt.

Wie zu erwarten war, liess sich auch das octylirte Benzylcyanid nicht benzyliren.

Aus den mitgetheilten Versuchen ergiebt sich Folgendes: Während ein Methylenwasserstoffatom im Benzylcyanid ohne Schwierigkeit durch Substituenten von beliebig hohem Moleculargewicht ersetzt werden kann, hängt die Substituirbarkeit des zweiten Wasserstoffatomes im allgemeinen von der Moleculargrösse des ersteingetretenen Substituenten ab. Methyl- bis einschliesslich Amylbenzylcyanid können ihr zweites Wasserstoffatom gegen Benzyl austauschen, während diejenigen Benzylcyanide, in welche höhere Alkyle eingeführt sind, diese Fähigkeit nicht besitzen. Nur wenn ein solches höheres Radical negativen Charakter besitzt, wie z. B. das Phenyl oder Tolyl, bleibt die Reactionsfähigkeit des zweiten Wasserstoffatomes erhalten, wie das Beispiel des Phenylbenzylcyanides und des Tolylbenzylcyanides zeigen, welche im Gegensatz zum Benzylbenzylcyanid reactionsfähig sind.

Göttingen. Universitäts-Laboratorium.

252. A. Hantzsch: Spaltungsproducte des Phenols durch Chlor in alkalischer Lösung.

[Zweite Mittheilung.]

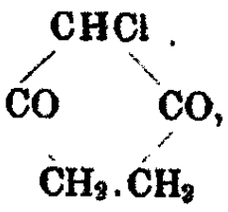
(Eingegangen am 4. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Durch Einwirkung von Chlor auf eine alkalische Phenollösung entsteht, wie bereits Berichte XX, 2780 mitgetheilt worden ist, eine Säure von der Formel $C_6H_5Cl_3O_4$; dieselbe wurde als eine Dioxymonocarbonsäure erkannt und daher im Sinne der einfachsten, ja damals fast allein möglichen Auffassung als eine Fettsäure mit normaler Kette der sechs Kohlenstoffatome angesehen. Da ferner bei dieser Reaction das gewöhnliche, d. i. symmetrische Trichlorphenol als Zwischenprodukt nachgewiesen wurde, so machte man vorläufig ebenfalls die

einfachste Annahme, dass die drei Chloratome auch in der Säure $C_6H_5Cl_3O_4$ intakt, d. i. symmetrisch vertheilt geblieben seien; man fasste sie also auf als eine symmetrische Trichlordioxyhexolsäure:

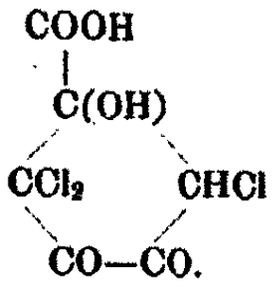
$$COOH.CCl:C(OH).CCl:C(OH).CH_2Cl.$$

Alsdann musste auch die durch Reduction entstehende, chlorärmere Säure $C_6H_6Cl_2O_4$ bei ihren ganz ähnlichen Eigenschaften als eine ganz ähnlich constituirte Dichlordioxyhexolsäure erscheinen. Dagegen wurde schon damals erkannt, dass diejenige Säure, welche aus dieser Dichlorsäure durch Alkali, scheinbar nur unter Austritt von Salzsäure, erzeugt wird, also die Formel $C_6H_5ClO_4$ besitzt, ganz andere Structur besitzen musste: sie verlor, beim Versuche sie aus ihren Salzen abzuscheiden, spontan Kohlendioxyd und lieferte ein gesättigtes Diketon, $C_5H_5ClO_2$. Letzteres konnte nur ein chlorirtes Diketon des Pentamethylens sein, etwa von der Formel

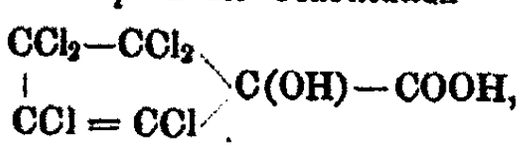


und die betreffende Säure erschien somit als eine β-Carbonsäure dieses Diketons. — Alle diese Formeln wurden indess schon damals nur mit Vorbehalt gegeben und der eingehenderen Begründung für bedürftig erachtet.

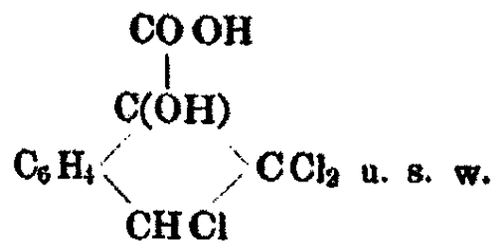
Zunächst wurde jedoch von mir die ganz ähnlich, nur viel glatter verlaufende Spaltung der Chloranilsäure untersucht, und die ursprüngliche, empirisch durch Addition von HOCl an das Molekül der Chloranilsäure ableitbare Säure $C_6H_3Cl_3O_5$ bereits als ein Pentamethylenderivat erkannt; d. i. als Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure:



Ferner begannen etwa gleichzeitig die bekannten zahlreichen Arbeiten Zincke's zu erscheinen, welche auf ähnliche Weise zuerst die Umwandlung von Naphtalin(C_{10})-Derivaten in Inden(C_9)-Derivate und später auch diejenige von Orthoderivaten des Benzols (Brenzkatechin und *o*-Amidophenol) in Derivate eines fünfgliedrigen Kohlenstoffringes eingehend kennen lehrten. So z. B. ergab sich für die Säure aus den letzterwähnten beiden Körpern die Constitution



für eine der vielen Säuren aus β-Naphtochinon beispielsweise die Formel

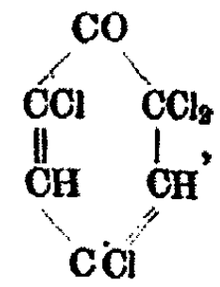


Hierbei wies Zincke auch in scharfsinniger Weise an Hand zahlreicher Beispiele nach, dass sich der Benzolring fast stets unter vorheriger Bildung von »Ketonchloriden« mit der Gruppe CCl_2-CO, oder vielmehr $CCl_2-CO-CO$, und zwar gerade an der Stelle zwischen Sauerstoff und Chlor, spaltet — womit übrigens auch das Verhalten der Chloranilsäure durchaus übereinstimmt.

Angesichts dieser Thatsachen musste sich der Zweifel an der Richtigkeit der obigen Formeln für die Spaltungsproducte des Phenols steigern. Erstens hinsichtlich der angeblich symmetrischen Vertheilung der drei Chloratome an drei verschiedene Kohlenstoffatome. Eine solche Annahme war mit der intermediären Bildung eines Ketonchlorids unvereinbar; denn die durch Spaltung des letzteren erzeugte Säure musste im Gegentheile die Gruppe CCl_2 enthalten. Auch war es schon damals verdächtig erschienen, dass das Trichlorphloroglucin, welches einfach durch Spaltung vermittels der Elemente des Wassers die symmetrische Trichlordioxyhexolsäure hätte liefern können, sich zu dieser Umwandlung durchaus nicht veranlassen liess. Und wenn daher auch das 2, 4, 6-Trichlorphenol als Zwischenproduct bei der Ueberführung des Phenols in die Säure $C_6H_5Cl_3O_4$ auftritt, so beweist dies doch nur, dass in der entstandenen Säure die ursprünglich in Ortho- und Parastellung zum Phenolhydroxyl befindlichen 3 Kohlenstoffatome mit negativen Gruppen, d. i. entweder mit Chlor, oder mit Hydroxyl verbunden sein müssen; denn gerade bei der complicirten Verwandlung des Trichlorphenols zur Säure $C_6H_5Cl_3O_4$ könnte sehr wohl das Chlor an einer Stelle durch Hydroxyl verdrängt, und an einer anderen Stelle für Wasserstoff eingeführt worden sein. — Zweitens musste es ebenso unwahrscheinlich werden, dass die ursprüngliche Säure aus Phenol den Verbindungen mit offener Kohlenstoffkette zuzurechnen sei. Denn wenn bisher alle übrigen analog entstandenen Spaltungsprodukte Derivate des C_5-Ringes, und insbesondere Oxycarbonsäuren mit der Gruppe $\begin{matrix}-C\\CCl_2\end{matrix}>C(OH)-COOH$ darstellen, so musste auch für diese Säure eine derartig abgeänderte Formel in Betracht kommen, und damit wären natürlich auch deren Umwandlungsproducte z. Th. anders aufzufassen.

In der That hat sich die Richtigkeit dieser Vermuthungen durch die folgende eingehende Untersuchung bestätigt.

Die Versuche zur Gewinnung von Zwischenproducten zwischen Trichlorphenol und der Säure $C_6H_5Cl_3O_4$ verliefen allerdings gänzlich resultatlos; das gesuchte Ketonchlorid



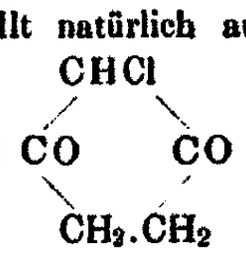
welches aus Trichlorphenol durch Einwirkung von Chlor, z. B. in Eisessiglösung, oder auch durch Einwirkung von unterchloriger Säure entstehen konnte, ist ebenso wenig als irgend eine ähnliche Verbindung beobachtet worden. Ueberhaupt scheint bereits vorher gebildete unterchlorige Säure in alkalischer Lösung auf Trichlorphenol wenigstens bei mittleren Temperaturen nicht zu reagiren, im Gegensatze zur Wirkung derselben im status nasceus, d. i. eben beim Einleiten von Chlor in eine derartige Lösung von Trichlorphenol. Nur aus ganz neutraler Lösung von Trichlorphenolnatrium wurde durch Natriumhypochlorit eine weisse Substanz in grosser Menge gefällt, welche durch ihre merkwürdige Indifferenz gegenüber Lösungsmitteln und chemischen Agenzien auffiel; sie löste sich nur in Chloroform und Benzol, schmolz erst bei sehr hoher Temperatur, war gegen Alkalien und concentrirte Schwefelsäure, sowie gegen Oxydations- und Reductionsmittel ganz beständig, konnte daher keinesfalls ein Ketonchlorid darstellen, und wurde deshalb nicht weiter berücksichtigt.

Dagegen konnte die Constitution der Spaltungsproducte des Phenols durch eingehenderes Studium ihres Verhaltens, allerdings auch nur auf ziemlich complicirte Weise und durch Combination verschiedener Thatsachen, endgiltig festgestellt werden. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich aber auch, diese Umwandlungsproducte, soweit sie für die Lösung dieser Frage von Belang sind, zuerst in ihren gegenseitigen Beziehungen und hinsichtlich ihrer chemischen Natur kurz vorzuführen und erst später im Einzelnen zu beschreiben.

Die ursprüngliche Trichlordioxycarbonsäure, $C_6H_5Cl_3O_4$, und die ihr ganz ähnliche, also sicher analog constituirte Dichlordioxycarbonsäure, $C_6H_6Cl_2O_4$, werden erstens durch Brom und Wasser vollständig gespalten in Kohlensäure, Oxalsäure und in Perhalogenaceton; hierbei liefert die Trichlorsäure unsymmetrisches Dichlortetrabromaceton, $CCl_2Br.CO.CBr_3$, die Dichlorsäure aber Monochlorpentabromaceton, $CClBr_2.CO.CBr_3$. Sodann verhalten sich die beiden Säuren durchaus gleichartig gegen concentrirte Schwefelsäure: sie verwandeln sich durch dieselbe schon bei ge-

wöhnlicher Temperatur unter Abspaltung von Salzsäure in 2 Säuren, $C_6H_4Cl_2O_4$ und $C_6H_5ClO_4$. Dieselben sind zwar unter einander ebenso ähnlich, wie die beiden ursprünglichen Säuren, ja, es lässt sich auch hier die chlorreichere zur chlorärmeren reduciren; — allein sie sind von ihren Muttersubstanzen vollständig verschieden. Aus den Dioxysäuren sind Diketonsäuren, und zwar, wie aus ihrem Verhalten gegen Bromwasser hervorgeht, ungesättigte Diketonsäuren geworden. Dieselben sind ferner bei gewöhnlicher Temperatur ganz beständig, und spalten sich erst bei trockener Destillation, allein weder leicht noch glatt, in Kohlensäure und zwei Verbindungen, $C_5H_4Cl_2O_2$ und $C_5H_5ClO_2$, von welchen auch hier die letztere wieder durch Reduction der ersteren gewonnen werden kann. Diese Substanzen mit fünf Kohlenstoffatomen besitzen nur ganz schwach saure Eigenschaften, enthalten kein Carboxyl, sondern sind Diketone, indess im Gegensatze zu den Säuren, aus welchen sie hervorgehen, gesättigt: sie können hiernach nichts anderes sein, als chlorirte Diketopentamethylene.

Diesen neu aufgefundenen Umsetzungsproducten der Trichlor- und der Dichlordioxycarbonsäure durch Schwefelsäure steht nun, woran hier erinnert werden möge, drittens die Reihe der bereits früher beschriebenen, durch die Einwirkung von Alkali erzeugten Substanzen gegenüber. Derartige Verbindungen sind freilich nur aus der Dichlorsäure zu erhalten, da die Trichlorsäure durch Alkalien vollständig zerstört wird. Dagegen wird aus ersterer durch Natron ebenfalls Salzsäure abgespalten, indess sicher in einem ganz anderen Sinne wie durch Schwefelsäure; denn es entsteht eine der obigen isomere Diketonsäure, $C_6H_5ClO_4$, welche sich vor dieser vor allem dadurch auszeichnet, dass sie nur in Salzen beständig ist, an sich aber spontan in Kohlendioxyd und das bereits früher als Chlordiketopentamethylen erkannte Product $C_5H_5ClO_2$ zerfällt. Letzteres ist dem oben erwähnten Körper von derselben Formel ebenfalls isomer, aber, was vorher noch nicht bekannt war, im Gegensatze zu diesem als ein Orthodiketon erkannt worden. Damit fällt natürlich auch die demselben früher vorläufig zuertheilte Formel



als unrichtig dahin, und das gleiche gilt alsdann natürlich auch von der das Orthodiketon liefernden Säure.

Alle diese Beziehungen spiegeln sich am übersichtlichsten in folgender Tabelle wieder, in welcher die einzelnen Substanzen nummerirt worden sind, um sich dadurch des weiteren leichter auf sie beziehen zu können.

$CCl_2Br.CO.CBr_3$ $CClBr_2.CO.CBr_3$

liefern durch Brom und Wasser

(1) $C_6H_5Cl_3O_4$ — reducirt → (2) $C_6H_6Cl_2O_4$

Dioxymonocarbonsäuren liefern unter Verlust von Chlorwasserstoff

A) durch Schwefelsäure B) durch Alkali

(3) $C_6H_4Cl_2O_4$ — reducirt → (4) $C_6H_5ClO_4$ isomer (5) $C_6H_5ClO_4$

Diketomonocarbonsäuren

zerfallen bei der Destillation in Kohlendioxyd und zerfällt spontan in CO_2 und

(6) $C_5H_4Cl_2O_2$ — reducirt → (7) $C_5H_5ClO_2$ isomer (8) $C_5H_5ClO_2$

Chlorirte Diketone des Pentamethylens

Stellung der Carbonyle

nicht benachbart benachbart

Aus diesen bisher mitgetheilten Thatsachen lässt sich nun ohne weiteres folgendes schliessen:

A) Betr. Vertheilung der drei Chloratome.

a) Die Spaltung der Trichlorsäure (1) durch Brom, d. i. die Bildung des unsymmetrischen Dichlortetrabromacetons, $CCl_2Br.CO.CBr_3$, lehrt erstens, dass in derselben, wie vermuthet, wirklich die Gruppe CCl_2 vorhanden ist; zweitens aber, dass dasjenige hydroxylirte Kohlenstoffatom, welches hierbei in Carbonyl übergeht, nur mit einem einzigen chlortragenden Kohlenstoffatome verbunden ist, da sonst das Trichlortribromaceton, $CCl_2Br.CO.CClBr_2$, entstanden wäre.

b) Die Spaltung der durch Reduction aus (1) erhaltenen Dichlorsäure (2) führt unter gleichen Bedingungen zum Monochlorpentabromaceton; es wird hierdurch bewiesen, dass bei dieser Reduction die Gruppe CCl_2 in $CClH$ verwandelt worden ist.

c) Alle drei Verbindungen der ersten Verticalreihe (1), (3) und (6) lassen sich unter ganz gleichen Bedingungen zu den Producten (2), (4) und (7) der zweiten Verticalreihe reduciren; letztere sind den entsprechenden ursprünglichen Körpern ebenso ähnlich, wie die Dichlordioxysäure der Trichlordioxysäure; d. i. es wird hiernach wohl bei den Umwandlungen innerhalb derselben Verticalreihe überall die

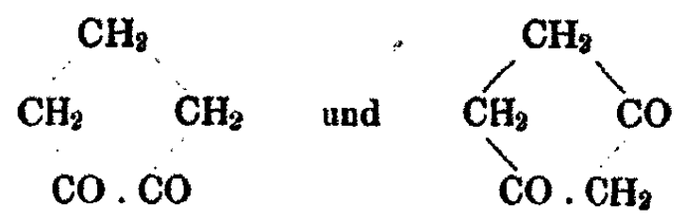
Gruppe CCl_2 erhalten geblieben sein, und überall erst durch Reduction in $CClH$ verwandelt werden.

d) Die beiden Dioxysäuren (1) und (2) gehen ganz gleichartig durch Schwefelsäure unter Austritt von Chlorwasserstoff in zwei Diketonsäuren über, von denen die aus (2) erhaltene Monochlorsäure (4) auch aus der Dichlordioxysäure (3) durch Reduction hervorgeht; hierdurch wird ebenfalls höchst wahrscheinlich gemacht, dass dasjenige Chloratom, welches als Salzsäure entfernt wird, nicht der reducirbaren Gruppe CCl_2 angehört, vielmehr das dritte noch übrig bleibende darstellen wird.

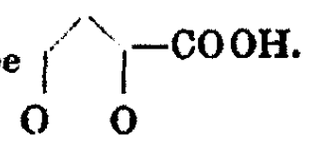
B) Betr. Vertheilung des Sauerstoffs und Bindungsweise der Kohlenstoffatome

orientirt man sich am besten, wenn man, von der Anwesenheit des Chlors zunächst absehend,

a) die entferntesten Umwandlungsproducte, d. i. die Verbindungen der untersten Horizontalreihe (6), (7) und (8) mit fünf Kohlenstoffatomen zuerst ins Auge fasst. Alle drei sind gesättigte Diketone, also vom Pentamethylen ableitbar; von solchen können nur zwei Isomere, ein 1, 2- und ein 1, 3 = 1, 4-Diketon existiren:



Da nun die Ketone (6) und (7) nicht, sondern nur das Keton (8) gegen Orthodiamine reagirt, so leiten sich die ersteren vom 1, 3, das letztere vom 1, 2-Diketopentamethylen ab.

b) Die drei Diketonsäuren der mittleren Horizontalreihe (3, 4 und 5) könnte man der empirischen Formel nach und auch aus dem Grunde, dass sie durch Verlust von Kohlendioxyd in die drei Diketone übergehen, als Diketopentamethylencarbonsäuren aufzufassen geneigt sein. Dies gilt auch unzweifelhaft für die Säure (5), welche überhaupt nur in Form von Salzen beständig ist; ja, da sie spontan in Kohlensäure und $C_5H_5ClO_2$ zerfällt, wird man sie als das β-Carboxylderivat dieses Orthodiketons aufzufassen haben; denn auch nach Knorr's neuesten Untersuchungen[1]) sind β-Ketonsäuren nur dann beständig, wenn sie zwei symmetrische Carboxyle besitzen. Die Säure (5) enthält also die Gruppe 

[1]) Diese Berichte XXII, 167.

Anders jedoch die Säuren (3) und (4). Vom 1, 3-Diketopentamethylen, in welches dieselben übergehen, liessen sich überhaupt nur β-Carboxylderivate, d. i. unbeständige Carbonsäuren ableiten. Da nun aber im Gegentheil die Säuren $C_5H_3Cl_2O_2.COOH$ und $C_5H_4ClO_2.COOH$ so beständig sind, dass sie erst bei hoher Temperatur und dann nicht einmal glatt in Kohlensäure und die chlorirten Diketopentamethylene $C_5H_4Cl_2O_2$ und $C_5H_5ClO_2$ zerfallen, so enthalten die ersteren den fünfgliederigen Kohlenstoffring noch nicht; die Säuren (3) und (4) sind also offene Diketonsäuren, welche nur die betreffenden Kohlenstoff- und Sauerstoffatome derartig gebunden halten, dass sich erstere unter Umständen zum Ringe des 1, 3-Diketopentamethylens zusammenzuschliessen vermögen.

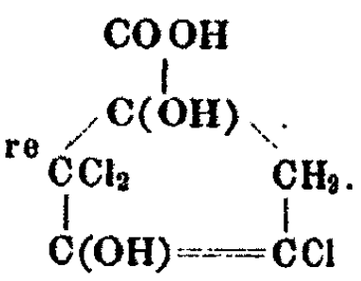
c) Die ursprünglichen Dioxysäuren der obersten Horizontalreihe könnten von vornherein zufolge ihrer Umsetzungen mit gleichem Rechte als eigentliche Fettsäuren wie als Derivate des C_5-Ringes angesehen werden, da sie sich ja sowohl in offene Diketonsäuren, als auch in Abkömmlinge des Pentamethylens verwandeln lassen. Berücksichtigt man indess ihre Bildung, d. i. den Umstand, dass alle durch Chlor in alkalischer Lösung entstehenden sauren Spaltungsproducte des C_6-Ringes die Gruppe $\begin{matrix} C-C \\ | \\ C-CCl_2 \end{matrix}\!\!>C(OH).COOH$ enthalten, so wird man auch hier eine derartige Ringformel bevorzugen müssen; dass diese Auffassung richtig ist, kann indess erst unten bewiesen werden.

Wie die vorliegenden Verbindungen auf Grund des bisherigen Beobachtungsmateriales im allgemeinen charakterisirt werden konnten, so würden sich auch die speciellen Formeln der Dioxysäuren und ihrer sämmtlichen Umsetzungsproducte nunmehr mit Sicherheit ableiten lassen. Indess nur in umständlicher und daher ziemlich ermüdender Weise. Daher werde von nun an lieber der umgekehrte Weg eingeschlagen: die aus den an diesem Orte nicht entwickelten Ueberlegungen sich eindeutig ergebenden Formeln — und speciell die Formel der ursprünglichen Säure aus Phenol — sollen zunächst ohne weiteres als richtig vorausgesetzt und zur Erläuterung aller Reactionen benutzt werden; es wird sich alsdann zeigen, dass sich alle Umsetzungen aus diesen Formeln, und nur aus diesen, erklären lassen, und damit ist zugleich die Richtigkeit der letzteren indirect bewiesen. Dass freilich bei fast allen Umwandlungen tief eingreifende Atomverschiebungen stattfinden müssen, erweist bereits die oberflächliche Betrachtung. Der Uebergang der Dioxysäuren in die Diketonsäuren unter Austritt von Salzsäure kann schon kein ganz einfacher Process sein; noch complicirtere Reactionen müssen aber natürlich stattfinden, wenn z. B. dieselbe Dioxysäure

durch Alkali in ein Derivat eines 1, 2-Diketons, durch Säure schliesslich in ein Derivat eines 1, 3-Diketons verwandelt wird, u. s. w.

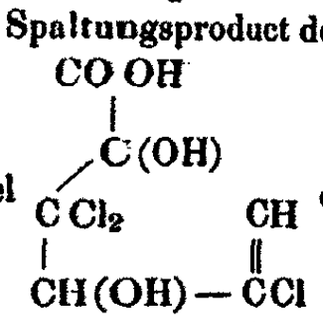
Die ursprüngliche Säure $C_6H_5Cl_3O_4$ lässt zufolge ihrer Bildung aus Trichlorphenol und sämmtlicher Umsetzungen nur eine einzige Structurformel zu: sie ist — unter Anwendung der Nomenclatur Zincke's[1]) — eine

Trichlor-R-pentendioxycarbonsäure



Hierbei wird allerdings von der gleichberechtigten, ja nach Zincke's Untersuchung über das Spaltungsproduct des Brenzkatechins[2])

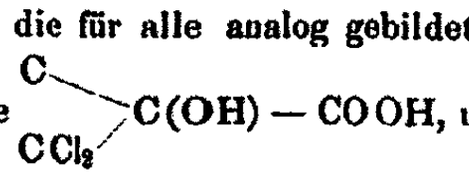
vielleicht vorzuziehenden Formel



deshalb abgesehen, weil sich dieselbe von der obigen nur hinsichtlich der Vertheilung der Wasserstoffatome und der Stelle der Doppelbildung unterscheidet, aber im wesentlichen zu denselben Umsetzungsproducten führt.

Allein die Säure könnte vielleicht eine offene Kohlenstoffkette mit gleicher Vertheilung der negativen Radicale enthalten, also eine *unsymmetrische Trichlordioxyhexolsäure* $COOH - C(OH) = CH - CCl = C(OH) - CCl_2H$ darstellen? Diese schon aus den oben angedeuteten Analogiegründen unwahrscheinlichere Formel wird indess entschieden zurückgewiesen durch das Verhalten der Säure gegen Brom und Wasser: wenn dieselbe hierbei neben Kohlensäure und Oxalsäure ein Dichlortetrabromaceton liefert, so kann dies nur mit der obigen ringförmigen Formel, aber durchaus nicht mit der letzterwähnten offenen Formel vereint werden; denn diese könnte unmöglich zu einem zweimal chlorirten, sondern nur zu einem dreimal chlorirten Aceton führen.

Die Säure enthält also die für alle analog gebildeten Substanzen als typisch erkannte Gruppe

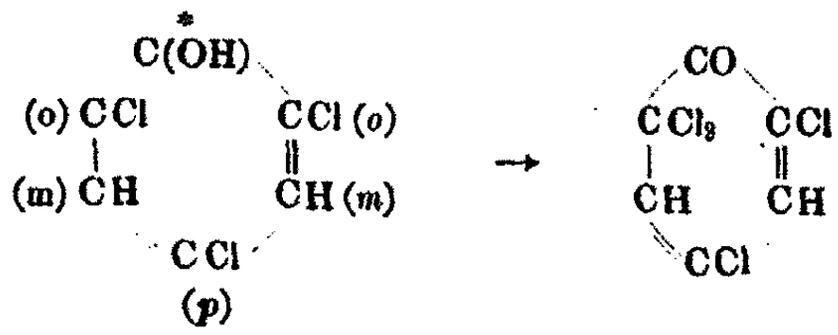


, und daher wird man sich über ihre Bildung aus Trichlorphenol etwa folgende Vorstellung machen dürfen — wobei die einzelnen Phasen auch des-

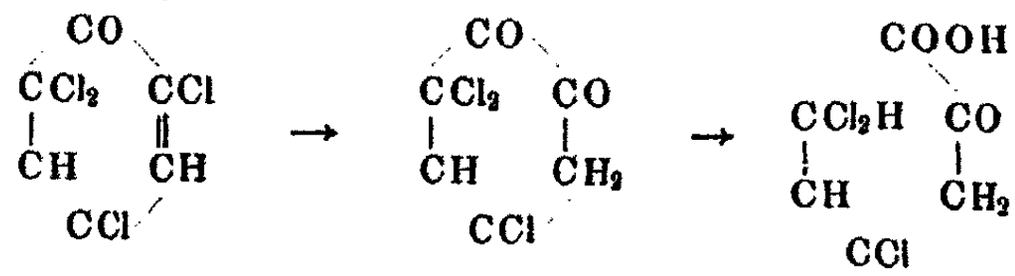
[1]) Diese Berichte XXI, 2720.
[2]) Diese Berichte XXII, 496.

halb nur flüchtig angedeutet seien, weil sie factisch bei dem Fehlen von Zwischenproducten auch in etwas anderem Sinne und in etwas anderer Reihenfolge auftreten könnten.

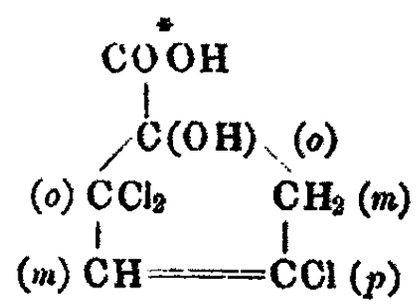
Das Trichlorphenol, dessen hydroxylirtes Kohlenstoffatom mit einem *, dessen übrige Kohlenstoffatome mit *o*, *m*, *p* bezeichnet werden, dürfte wohl durch HOCl zunächst ein Ketonchlorid liefern:



welches entweder als solches, oder richtiger wohl erst nach Ueberführung des zweiten Ortho-Kohlenstoffatomes in Carbonyl zwischen $CO{\cdot}CCl_2$ gespalten werden wird.



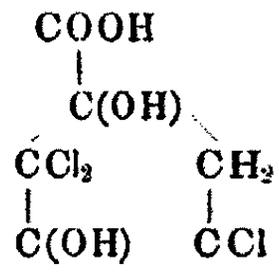
Wird hierauf der C_5-Ring in der von Zincke näher ausgeführten, normalen Weise[1]) geschlossen, so entsteht eine Oxycarbonsäure, in deren Formel die Indices erkennen lassen, welche Stellungen die ursprünglichen Benzolkohlenstoffatome in dem neu gebildeten C_5-Ring einnehmen:



In das Molekül dieser Säure muss noch ein Atom Sauerstoff in Form von Hydroxyl eingeführt werden, was entweder direct an einem der *m*-Kohlenstoffatome, oder auch indirect, d. i. durch Eintritt des Hydroxyls für Chlor am *p*-Kohlenstoffatome und des Chlors an einem *m*-Kohlenstoffatome geschehen könnte. Da indess eine Säure, welche am ursprünglichen *p*-Kohlenstoffatome ein Hydroxyl trüge, unmöglich in ein Orthodiketon überzuführen wäre — was, um nicht weitläufig zu werden, hier nicht eingehend entwickelt werde —, und da

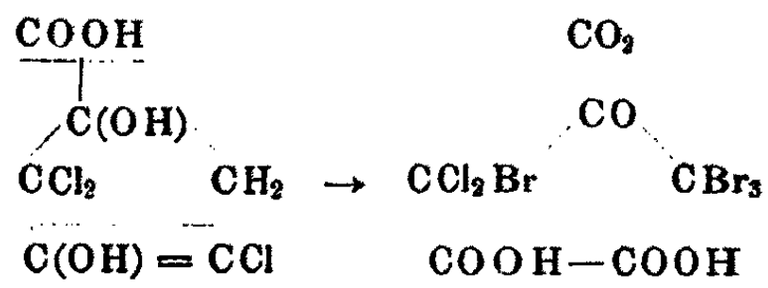
[1]) Diese Berichte XXI, 2381.

ferner eine Säure, welche an dem *m*-Kohlenstoffatom der CH_2-Gruppe hydroxylirt wäre, ebenso unmöglich ein Dichlortetrabromaceton liefern könnte, so bleibt nur die Möglichkeit, dass das Hydroxyl an das zwischen den beiden chlortragenden Kohlenstoffatomen befindliche *m*-Kohlenstoffatom trete: es kann also die Säure nur die bereits oben angenommene Constitutionsformel (6) besitzen:

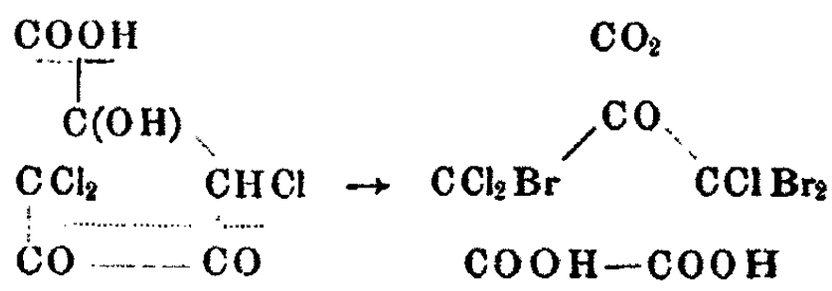


Dass diese Formel allen Umsetzungen Rechnung trägt, soll zunächst ausgeführt und damit auch die Constitution der betreffenden Umsetzungsproducte entwickelt werden:

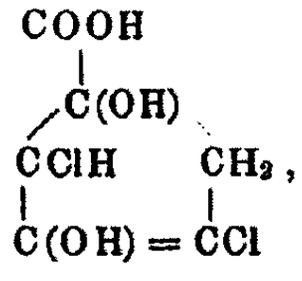
1) Die Spaltung der Trichlor-*R*-pentendioxycarbonsäure durch Brom und Wasser in Kohlensäure, Oxalsäure und unsymmetrisches Dichlortetrabromaceton ist hiernach folgendermaassen zu formuliren:



und ist somit vollständig analog der von mir früher ermittelten Spaltung der Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure, welch' letztere aus Chloranilsäure und unterchloriger Säure entsteht und in Kohlensäure, Oxalsäure und Trichlortribromaceton zerfällt:

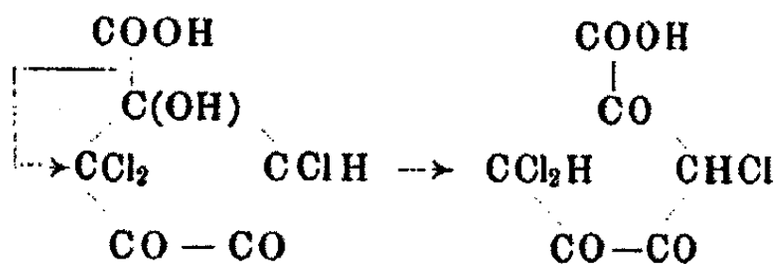


2) Durch Reduction der Säure $C_6H_5Cl_3O_4$ wird CCl_2 in CHCl verwandelt, d. i. die Säure $C_6H_6Cl_2O_4$, und ist eine Dichlor-*R*-Pentendioxycarbonsäure,

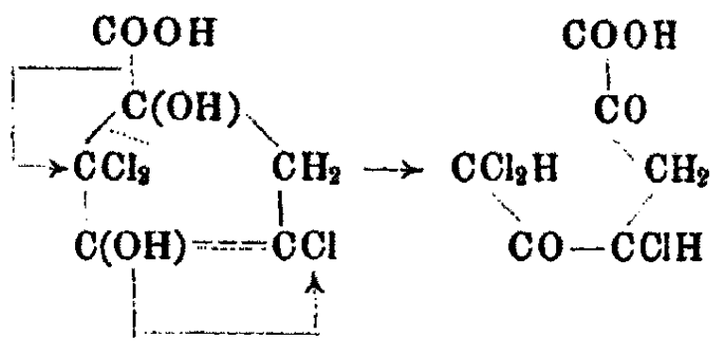


liefert daher durch Brom und Wasser Monochlorpentabromaceton, und lässt bei übrigens grosser Aehnlichkeit mit ihrer Muttersubstanz doch das verschiedene Verhalten gegen Alkali erklären: Die Trichlorsäure enthält die gegen Alkali empfindliche Gruppe $CO-CCl_2$, wird daher durch letzteres völlig zerstört; die Dichlorsäure, welche dafür die Gruppe $CO-CHCl$ besitzt, liefert unter denselben Bedingungen ein glattes Umsetzungsproduct.

3. Die Reaction gegen Schwefelsäure, durch welche aus beiden ringförmig geschlossenen Dioxysäuren unter Abspaltung von Salzsäure offene Diketonsäuren hervorgehen, ist jedenfalls ziemlich complicirt und muss verschiedene Phasen durchlaufen. — Die zuerst nothwendige Spaltung des C_5-Ringes zu einer offenen Kette ist zwar gewiss höchst auffallend, indess doch nicht ohne Analogie. Im Gegentheile sei daran erinnert, dass auch hier die aus Chloranilsäure hervorgehende Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure sich ganz analog verhält: sie verwandelt sich, ebenfalls durch concentrirte Schwefelsäure, in die isomere, offene Trichlordiacetylglyoxylsäure:



Genau so wird auch hier unter dem Einflusse der concentrirten Schwefelsäure bei der Trichlorsäure aus Phenol der C_5-Ring an derselben Stelle geöffnet, gleichzeitig aber verwandelt werden $C(OH) = CCl$ in $CO-CHCl$; wobei die Pfeile in den folgenden Formeln die Wanderungsrichtung der Wasserstoffatome und den hierdurch hervorgerufenen Bindungswechsel andeuten sollen:



So wird also auch hier zunächst eine isomere offene Säure gebildet werden; allein sofort tritt die zweite Phase ein: es wird ein Chloratom mit einem Wasserstoffatom des benachbarten Kohlenstoffatomes entfernt; diese Möglichkeit besteht nicht für die beiden Chloratome der Gruppe CCl_2H, sondern nur für das dritte, welches sich ursprünglich im Trichlorphenol in Parastellung zum Hydroxyl befand;

man gelangt so, nach der Bezeichnung der Tabelle auf pag. 1243, für Säure (3) zu folgender Formel:

$$COOH.\overset{o}{C}O.\overset{m}{C}H_2.\overset{p}{C}HCl.\overset{m}{C}O.\overset{o}{C}HCl_2$$
$$= HCl + COOH.CO.CH:CH.CO.CHCl_2 \ (3).$$

Die Dichlordioxysäure (2) führt natürlich genau so statt zu der isomeren gesättigten Dichlordiketonsäure $C_6H_6Cl_2O_4$, vielmehr zu der ungesättigten Monochlordiketonsäure $C_6H_5ClO_4$ (4):

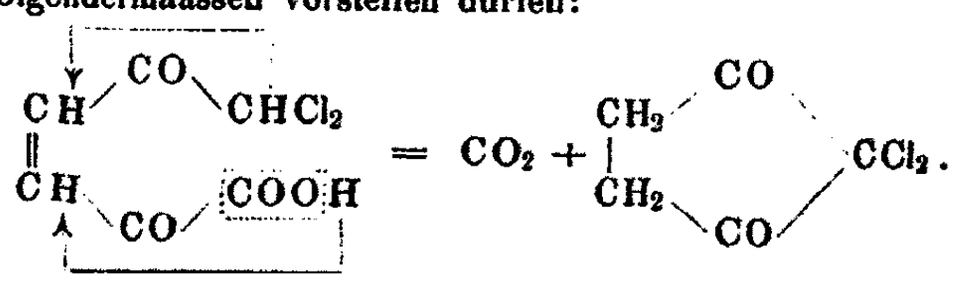
$$COOH.CO.CH_2:CHCl.CO.CH_2Cl$$
$$= HCl + COOH.CO.CH:CH.CO.CH_2Cl \ (4),$$

und es ist aus diesen Formeln auch ersichtlich, dass die Monochlorsäure ebenfalls durch Reduction der Dichlordiketonsäure (3) entstehen muss.

Beide Säuren (3 und 4) sind also chlorirte $\alpha\delta$-Diketoamenylcarbonsäuren; d. i. sie leiten sich ab von $C_5H_9.COOH$, und verhalten sich demgemäss als **ungesättigte** Säuren gegen Bromwasser; sie sind zugleich, da sie keines der beiden Carbonyle in β-Stellung zum Carboxyl enthalten, **beständige** Diketonsäuren.

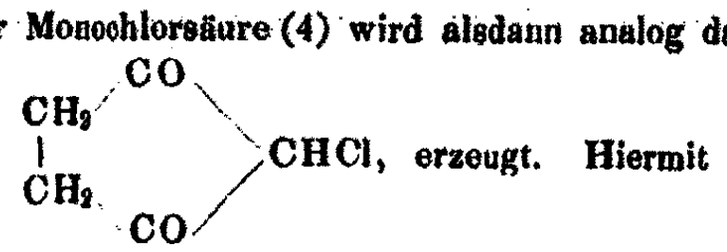
Auch für den Anfangs befremdenden Austritt von Salzsäure aus derartigen Molekülen kann man Beispiele herausziehen, und zwar wieder aus Zincke's Untersuchungen. So z. B. liefert das Keton $C_6H_4\begin{matrix}CO\\CHCl\end{matrix}CCl_2$ unter Abspaltung von Salzsäure und Oeffnung des C_5-Ringes die ungesättigte Dichlorvinylbenzoësäure, $C_6H_4\begin{matrix}COOH\\C_2Cl_2H\end{matrix}$ [1]), u. s. w. Und wenn die Trichlordiacetylglyoxylsäure aus Chloranilsäure nicht so reagirt, so liegt dies daran, dass, wie sich aus ihrer Constitutionsformel ergiebt, in derselben kein chlortragendes Kohlenstoffatom einem an Wasserstoff gebundenen benachbart ist.

4. Die Umwandlung dieser offenen $\alpha\delta$-Diketonsäuren unter Abspaltung von Kohlensäure in chlorirte 1,3-Diketopentamethylene kann hiernach allerdings nicht ganz einfach, d. i. nur unter Wanderung von Wasserstoffatomen, formulirt werden; allein der betreffende Process verläuft auch, wie unten beschrieben werden wird, durchaus nicht glatt. Man wird sich z. B. die Bildung des Dichlordiketopentamethylens (6) aus der Dichlordiketoamenylcarbonsäure (3) etwa folgendermaassen vorstellen dürfen:



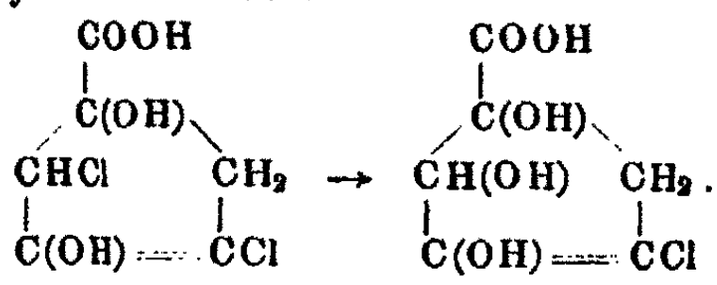
[1]) Diese Berichte XX, 2055 und 2895.

Aus der Monochlorsäure (4) wird alsdann analog das Monochlor-

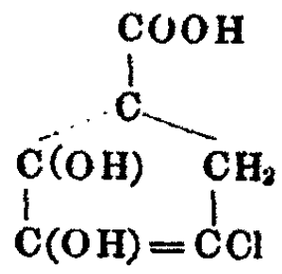


diketon (7), $CH_2(CO)_2CHCl$, erzeugt. Hiermit sind also die Formeln dieser Diketone zugleich festgestellt, von denen das erstere, entsprechend der Reducirbarkeit zum letzteren, wieder die Gruppe CCl_2 enthält.

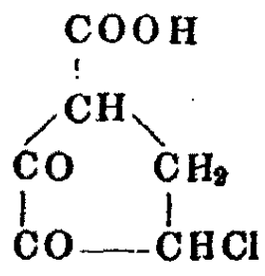
5. Die Reaction des Alkalis auf die Dichlor-*R*-pentendioxycarbonsäure, welche eine β-Carbonsäure des 1,2-Diketopentamethylens, ebenfalls unter Entziehung von Salzsäure, erzeugt, ist zwar auch nicht ganz einfach, aber doch glatt formulirbar. Wenn aus der Dioxysäure (2) unter Erhaltung des Ringes eine β-Ketonsäure entstehen soll, so muss zuerst das in β-Stellung zum Carboxyl befindliche Chloratom durch Hydroxyl ersetzt werden:



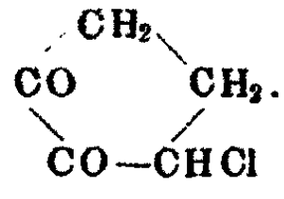
Diese Trioxysäure wird sogleich unter Entziehung von Wasser übergehen in



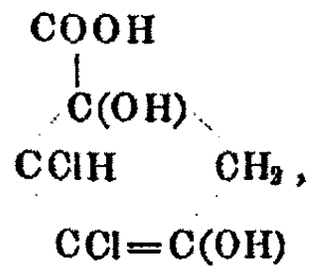
und letztere doppelt ungesättigte Dioxysäure durch die mehrfach angetroffene Verschiebung der Wasserstoffatome die gesättigte Diketonsäure (5) liefern:



Diese Säure zerfällt als β-Ketonsäure im freien Zustande sofort in Kohlensäure und das Orthodiketon (8):

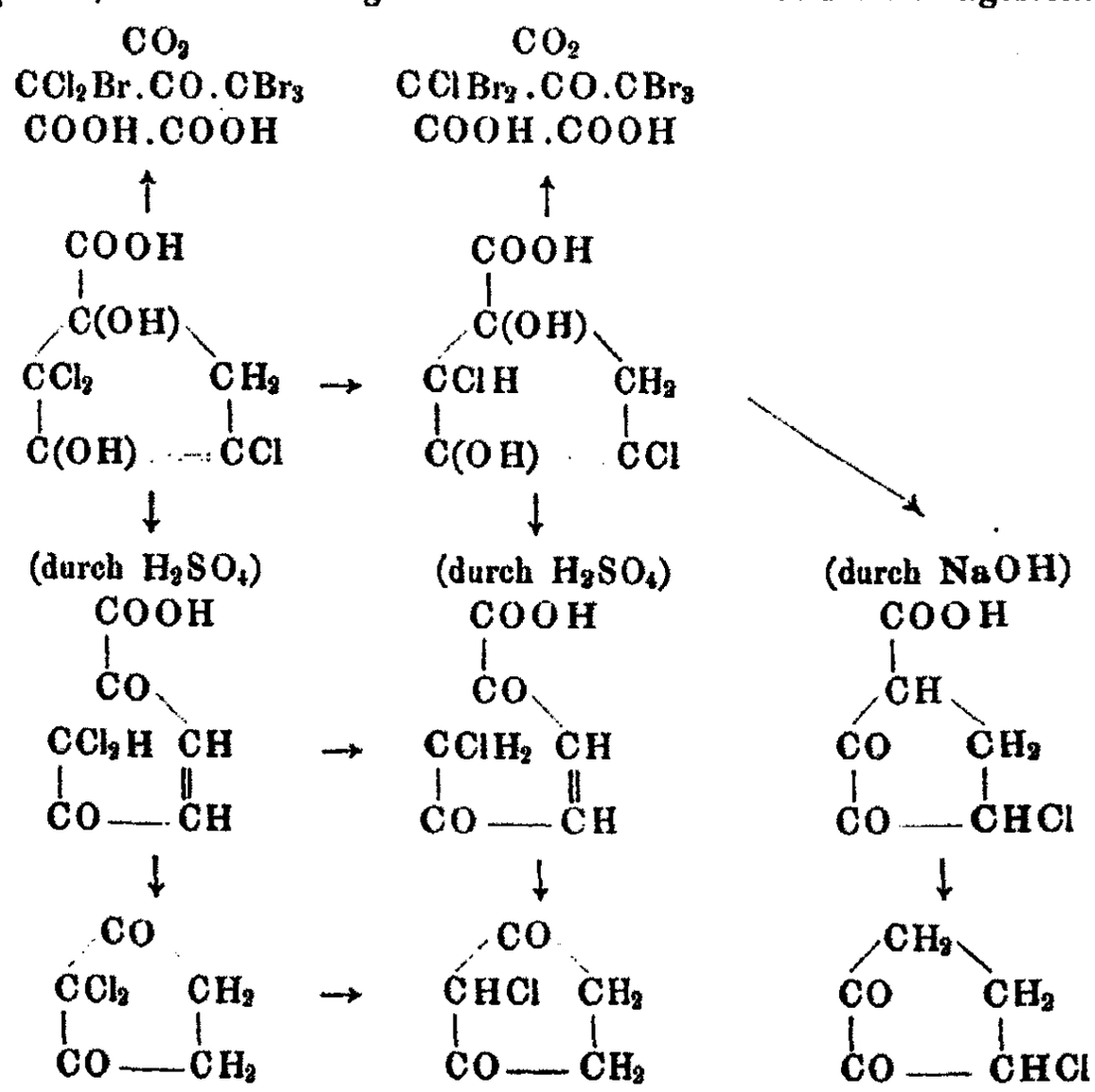


Diese Umlagerungen, welche das Molekül der Dichlordioxysäure in Derivate von Orthodiketonen überführen, sind also zwar complicirt genug, allein trotzdem nur mit der obigen Formel der ersteren vereinbar; namentlich würde man mit der einzigen anderen Formel, welche allein alle übrigen Verwandlungen gleich gut erklären könnte:



die Bildung der 1, 2 - Diketonsäure unmöglich in Uebereinstimmung bringen können, was nicht im Einzelnen verfolgt, sondern nur hervorgehoben werde, um die Zulässigkeit dieser Formel für die Dioxysäure und damit auch entsprechend abgeänderter Formeln für die Diketonsäuren zurückzuweisen.

Nach Begründung der rationellen Formeln für das primäre Spaltungsproduct des Phenols und dessen Umsetzungskörper seien alle Verbindungen mit ihren Constitutionsformeln unter Andeutung ihrer genetischen Beziehungen, indess unter Auslassung aller Zwischenphasen, nochmals in folgender Tabelle übersichtlich zusammengestellt:

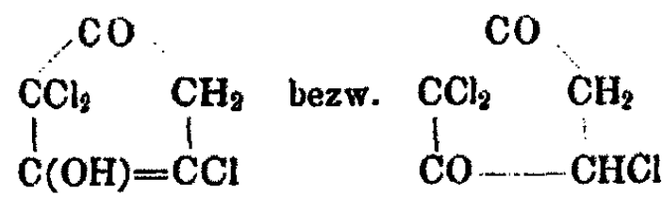


Auch diese Tabelle zeigt deutlich, wie leicht bei all' diesen Verbindungen einerseits Atomverschiebungen — in erster Linie solche des Wasserstoffs — und Wechsel der Bindungen erfolgen, wie leicht aber auch andererseits der fünfgliedrige Kohlenstoffring aufgespalten und wieder geschlossen werden kann. Indess mag man sich bezüglich des ersten Punktes daran erinnern, dass schon einfachere Körper mit Vertheilung negativer Gruppen an verschiedene Kohlenstoffatome ähnliche Neigung zu derartigen Verschiebungen zeigen (Glycol in Aldehyd, Glyoxal in Glycolsäure, Chloral in Dichloressigsäure u. s. w.), und dass complicirtere Verbindungen diese Eigenschaft in erhöhtem Grade besitzen (Zucker in Acetopropionsäure u. s. w.). Dass sich zweitens Kohlenstoffringe, seien sie fünf- oder sechsgliedrig, in dem Maasse lockern, als sie mit negativen Radikalen verbunden sind, wird durch neuere Untersuchungen immer häufiger dargethan, so dass selbst mehrere ganz besonders frappante hierher gehörige Beispiele vorläufig noch zurückgehalten werden können.

Experimenteller Theil.

Die ursprüngliche Trichlor-*R*-pentendioxycarbonsäure, $C_6H_5Cl_3O_4$ ist bereits in der ersten Mittheilung ausführlich beschrieben und wird ausserdem in der folgenden Arbeit noch durch mehrere Derivate als echte Carbonsäure charakterisirt werden.

Erwähnung verdient nur der Versuch, diese ringförmige *α*-Oxysäure zu einem ebenfalls fünfgliedrig geschlossenen Keton zu oxydiren. Dies ist bisher bei fast allen derartigen Verbindungen ohne Schwierigkeit geglückt, hat hier aber wenigstens kein scharfes Resultat ergeben. Als das Ammonsalz oder auch die freie Säure mit Chromtrioxyd in berechneter Menge oder im Ueberschuss in wässriger Lösung vorsichtig behandelt wurde, entwickelte sich zwar unter Erwärmung Kohlendioxyd, und der Aetherextract hinterliess ein dickes Oel, welches ausgesprochene Ketonreactionen zeigte, also wohl die Verbindung



enthielt. Dasselbe war indess nicht krystallisirt zu erhalten, verschmierte sich sehr leicht durch Alkalien, und schon durch Ammoniak, und wurde deshalb nicht eingehender untersucht.

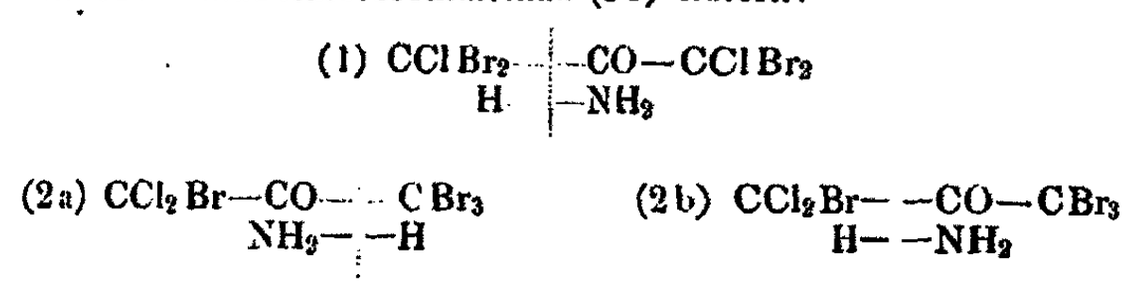
Die Säure wird in alkalischer Lösung rasch und vollständig durch Brom unter Abscheidung von Bromoform, resp. Trihalogenmethan zerstört; die nicht so weit gehende, wichtige Spal-

tung in Kohlensäure, Oxalsäure und unsymmetrisches Dichlortetrabromaceton vollzieht sich in wässriger Lösung, allein noch nicht bei gewöhnlicher Temperatur, sondern erst gegen 120°. Man digerirt das Ausgangsmaterial etwa mit der zehnfachen Gewichtsmenge Brom und dem gleichen Volum Wasser ungefähr eine Stunde lang bei 120°. Beim Oeffnen des Rohres entweicht stromweise Kohlendioxyd; die wässrige Flüssigkeit enthält grosse Mengen von Oxalsäure, während das gebildete substituirte Aceton anfangs zum Theil ölig abgeschieden, zum Theil auch noch in dem überschüssigen Brom und der concentrirten Bromwasserstofflösung gelöst ist und erst nach dem Vertreiben des Broms auf dem Wasserbade erstarrt. Das bisher noch nicht bekannte

Unsymmetrische Dichlortetrabromaceton, $CCl_2Br.CO.CBr_3$, krystallisirt bisweilen in centimeterlangen Spiessen; es ist leicht löslich in Aether und Chloroform, und vollständig unzersetzt auch in siedender concentrirter Salpetersäure. Gerade durch Umkrystallisiren aus letzterer wird es am leichtesten rein erhalten; alsdann schmilzt es bei 80—81°.

	Berechnet für $C_3Cl_2Br_4O$	Gefunden I.	II.	III.	
C	8.11	8.10	—	—	pCt.
Cl	15.99	—	15.66	15.66	»
Br	72.27	—	72.12	72.38	»

Die für die Constitution der ursprünglichen Säure wichtige Thatsache, dass die beiden Chloratome dieses Perhalogenacetons an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, beweist die Spaltung desselben durch Ammoniak. Das symmetrische Isomere hätte hierbei nur in einem einzigen Sinne gespalten werden können, in Chlordibromacetamid vom Schmelzpunkt 125° und Chlordibrommethan (1); das unsymmetrische könnte entweder Dichlorbromacetamid vom Schmelzpunkt 139° und Bromoform (2a) oder Tribromacetamid vom Schmelzpunkt 121° und Dichlorbrommethan (2b) liefern:



Die betreffende Spaltung, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur augenblicklich erfolgte, führte in allen Fällen, gleichviel ob in wässriger, alkoholischer oder ätherischer Lösung des Ketons vollzogen, stets zu demselben festen Product, welches, am besten durch

Fällung der Alkohollösung mit Wasser gereinigt, quadratische Platten bildete und unzersetzt bei 130° schmolz. Diese Substanz war zwar den in Betracht kommenden trihalogenisirten Acetamiden in allen Beziehungen sehr ähnlich, indess, wie schon der Schmelzpunkt zeigte, mit keinem derselben identisch. Sie konnte daher nur ein Gemisch der beiden nach 2a und 2b gebildeten Amide, oder richtiger, da sich die Substanz auf keine Weise in diese ihre Componenten zerlegen liess, eine innige Verbindung beider nach constanten Verhältnissen darstellen.

Wiederholte Analysen des Präparates von verschiedener Darstellung bestätigten diese Ansicht; sie stimmten genügend auf eine Molecularverbindung von 1 Molekül Tribromacetamid mit 2 Molekülen Dichlorbromacetamid:

	Berechnet für $(CBr_3.CONH_2).(CCl_2Br.CONH_2)_2$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	10.15	11.06	—	—	—	pCt.
H	0.85	1.5	—	—	—	»
Cl	19.95	—	20.16	20.16	20.11	»
Br	56.37	—	55.64	55.45	56.50	»

Obgleich hiernach die Spaltung dieses Dichlortetrabromacetons nicht ganz einfach, d. i. nicht eindeutig verläuft, so ist doch auch so die symmetrische Constitution desselben ausgeschlossen, weil in letzterem Falle eben nur in glatter Weise Chlordibromacetamid hätte entstehen können.

Bei der Dichlor-*R*-pentendioxycarbonsäure, $C_6H_6Cl_2O_4$, ist zunächst auch zu erwähnen, dass sie genau wie die Trichlorsäure durch Chromsäure in ein ketonartiges Oxydationsproduct von ähnlichen unangenehmen Eigenschaften verwandelt wird. Brom scheint zuerst dasselbe Keton zu erzeugen; wenigstens erhielt man beim Stehenlassen wässriger Lösungen gleichmolecularer Mengen, nachdem das Brom verschwunden und eine geringe Menge des sogleich zu besprechenden Acetons abfiltrirt war, im ätherischen Auszuge ein Oel, welches mit Phenylhydrazin sehr kräftig reagirte und durch Berührung mit der ursprünglichen Säure nicht erstarrte. Durch überschüssiges Brom und Wasser wird die Dichlorsäure noch leichter als die Trichlorsäure gespalten. Das Perhalogenaceton scheidet sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur langsam ab; trotzdem erhitzt man am besten das Gemisch von Säure, Brom und Wasser in den oben angeführten Mengenverhältnissen kurze Zeit lang auf 100°; das gebildete Product ist das ebenfalls noch nicht beschriebene

Monochlorpentabromaceton, $CClBr_2 . CO . CBr_3$,

wird genau wie das Dichlorderivat gewonnen und gereinigt, krystallisirt in strahligen Aggregaten und schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus heisser Salpetersäure bei 91—92°.

	Ber. für C_3ClBr_5O	Gefunden
Cl	7.26	6.76 pCt.
Br	82.07	82.45 »

Auch dieses Keton wird durch Ammoniak nicht in einem einzigen Sinne, sondern nach beiden möglichen Richtungen hin gespalten und liefert ebenfalls eine nicht in seine Componenten zerlegbare Verbindung beider Amide; dieselbe schmilzt constant bei 124.5° und enthält auf 1 Mol. Tribromacetamid 4 Mol. Chlordibromacetamid:

	Berechnet für $(CBr_3.CONH_2)(CClBr_2.CONH_2)_4$	Gefunden	
Cl	10.88	10.70	10.84 pCt.
Br	67.61	67.13	68.34 »

Ganz ähnlich scheinen sich übrigens alle zugleich Chlor und Brom enthaltenden Perhalogenacetone zu verhalten; denn auch das Trichlortribromaceton, $CCl_2Br.CO.CClBr_2$, lieferte mit Ammoniak weder das bei 125° schmelzende Chlordibromacetamid, noch das bei 139° schmelzende Dichlorbromacetamid, sondern ein Product, welches schon zufolge seines Schmelzpunktes von 133.5° nur eine Molecularverbindung der beiden oben genannten Amide sein konnte.

Die Umwandlung der chlorirten *R*-Pentendioxycarbonsäuren in chlorirte *α*-*δ*-Diketoamenylcarbonsäuren

durch concentrirte Schwefelsäure unter Abspaltung von Salzsäure vollzieht sich ebenso leicht wie glatt und bei beiden Säuren durchaus gleichartig. Man trägt die betreffenden reinen Säuren feingepulvert vorsichtig in das mehrfache Volumen concentrirter Schwefelsäure ein, wobei man natürlich statt der Trichlorsäure zweckmässiger ihr Ammonsalz verwendet, da dieses bei der Reinigung der rohen Säure direct gewonnen wird. Sofort entwickelt sich Salzsäure, welche, wie besonders nachgewiesen wurde, auch nicht spurenweise von Kohlensäure begleitet wird. Nach mehrstündigem Stehen erlahmt die Salzsäureentwicklung; die klare Lösung wird sehr vorsichtig unter Kühlung in das 2- bis 3fache Volumen Wasser eingetragen und sehr oft mit Aether ausgeschüttelt. Beide Säuren krystallisiren bei ihrer Leichtlöslichkeit in Wasser, Alkohol Aether u. s. w. nur sehr langsam und schlecht; sie werden am besten durch wiederholtes Abpressen am Thonteller und Auswaschen mit alkoholhaltigem Benzol, in welchem sie sehr schwer löslich sind, gereinigt.

Die aus Trichlorsäure erhaltene

ε-Dichlor-*α*-*δ*-diketoamenylcarbonsäure,

$$COOH.CO.CH:CH.CO.CHCl_2$$

krystallisirt aus Wasser in kleinen Wärzchen und schmilzt unter Zersetzung bei 150—151° und ist stark hygroskopisch.

Ber. für $C_6H_4Cl_2O_4$		Gefunden	
C	34.16	33.61	— pCt.
H	1.90	2.09	— »
Cl	33.59	—	33.10 »

Mit Eisenchlorid erzeugt die Säure eine tief rothe Färbung; Blei-, Silber- und Mercuronitrat geben mit ihrer neutralen Lösung weisse Fällungen. Von den Salzen wurden Ammon- und Silbersalz analysirt und hierbei gefunden, dass die Säure sich, trotzdem sie nur ein Carboxyl besitzen kann, doch wie eine zweibasische verhält, was zwar auffallend, aber mit Rücksicht auf ihren Reichthum an Sauerstoff und Chlor nicht unerklärlich ist.[1])

Das Silbersalz, $C_6H_2Cl_2O_4 . Ag_2$, ein weisses, ziemlich empfindliches Pulver, ergab nach Abzug von etwas anhaftender Feuchtigkeit bei der Analyse:

Ber. für $C_6H_2Cl_2O_4 . Ag_2$		Gefunden
C	16.9	16.3 pCt.
H	0.5	0.8 »
Ag	50.9	50.5 »

Das Ammoniumsalz krystallisirt durch Zusatz von Ammoniak zur concentrirten Lösung der Säure ziemlich rasch; es bildet schöne, quadratische Säulen, welche bei 106° unter vollständiger Zersetzung schmelzen, und ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol sehr schwer löslich. Es enthält 1 Mol. Wasser und besitzt daher vielleicht die Constitution $COONH_4 . CO . CH(ONH_4) . CH_2 . CO . CCl_2H$ oder $COONH_4 . C{}^{OH}_{ONH_4} . CH : CH . CO . CCl_2H$.

Ber. für $C_6H_4Cl_2O_4 + 2NH_3 + H_2O$		Gefunden	
C	27.40	27.77	— pCt.
H	4.57	4.51	— »
N	10.65	—	11.20 »

Die Säure entfärbt Bromwasser augenblicklich; allein ein gut charakterisirtes Derivat lässt sich nicht gewinnen; das Additionsproduct zersetzt sich äusserst leicht unter Abscheidung von Bromwasserstoff.

Die Ketonnatur der Säure geht aus ihrem Verhalten gegen Phenylhydrazin hervor. Versetzt man ihre nicht zu verdünnte Lösung mit Phenylhydrazinacetat, so entsteht zwar nicht augenblicklich, wohl aber je nach der Concentration mehr oder minder rasch

[1]) Die von Hrn. Ostwald freundlichst ausgeführte Bestimmung ihres elektrischen Leitungsvermögens bestätigte ihre Monobasicität; Hr. Ostwald theilt hierüber mit: »Eine Dicarbonsäure ist diese Säure nicht; sie enthält allerdings noch ein zweites vertretbares Wasserstoffatom; dasselbe hat aber sehr schwach saure Eigenschaften.«

zuerst eine Trübung und endlich gesteht das Gemisch zu einem Brei eines orangefarbenen, undeutlich krystallinischen Hydrazons, welches in Alkohol, Aether und Benzol mit gelber Farbe, nicht aber in Wasser löslich ist. An der Luft bräunt es sich allmählich, beim Erhitzen bläht es sich auf und zersetzt sich alsdann vollständig, ohne einen scharfen Schmelzpunkt zu zeigen.

Wie mehrere Analysen ergaben, liegt in diesem Producte nicht das normale Dihydrazon vor; vielmehr sind jedenfalls 4 Hydrazinmoleküle in Reaction getreten, und ist hierbei nicht nur Wasser, sondern auch, wie der auffallend niedrige Chlorgehalt bewies, Salzsäure ausgetreten. Ohne auf die Constitution dieses Körpers näher eingehen zu wollen, so scheint doch die Gruppe CCl_2H angegriffen und z. Th. in $CH.N_2HC_6H_5$ übergeführt worden zu sein; denn einmal verhält sich die Dibrombrenztraubensäure nach O. Nastvogel[1]) mit der analogen Gruppe $CO.CHBr_2$ ganz ähnlich, indem sie nicht mit 1, sondern mit 2 Mol. Hydrazin reagirt, und zweitens liefert die sogleich zu besprechende Monochlordiketonsäure, bei welcher $CHCl_2$ in CH_2Cl verwandelt ist, ein normales Dihydrazon.

Orthotoluylendiamin bildet mit der Diketonsäure kein Azin; die erst beim langen Stehen beider Substanzen in wässriger Lösung in geringer Menge entstehenden Flocken sind sicher nur Producte einer partiellen Oxydation. Die Ketoncarboxyle der Säure sind also nicht benachbart.

Monochlordiketoamenylcarbonsäure,
$COOH.CO.CH:CH.CO.CClH_2$.

Dieses der eben besprochenen Dichlorsäure überaus ähnliche Monochlorderivat entsteht also erstens aus der Dichlor-*R*-pentendioxycarbonsäure auf die soeben beschriebene Weise durch Schwefelsäure, zweitens aber auch aus der Dichlordiketonsäure durch vorsichtige Reduction — am besten in schwach ammoniakalischer Lösung durch Zinkstaub, von welchem man kleine Mengen so lange hinzufügt, bis keine Erwärmung mehr wahrzunehmen ist. Nach beiden Methoden dargestellt, krystallisirt sie aus dem ätherischen Auszuge sehr langsam in quadratischen kleinen Säulen; wie oben angegeben gereinigt, schmilzt sie bereits bei 121° unter Zersetzung.

	Ber. für $C_6H_5ClO_4$	Gefunden I.	II.	III.	
C	40.79	40.99	—	—	pCt.
H	2.83	3.01	—	—	»
Cl	20.16	—	19.93	19.94	»

[1]) Ann. Chem. Pharm. 248, 85.

Wie in allen übrigen Beziehungen, so ist sie der Dichlordiketonsäure auch darin analog, dass sie zwei Wasserstoffatome durch Metalle vertreten lässt.

Das Silbersalz besitzt die Formel $C_6H_3ClO_4 . Ag_2 + H_2O$, und dürfte das Wasser vielleicht chemisch gebunden enthalten.

Ber. für $C_6H_3ClO_4Ag_2 + H_2O$		Gefunden
C	17.63	17.50 pCt.
H	1.20	1.28 »
Ag	52.89	52.30 »

Unterscheiden lässt sie sich von der chlorreicheren Säure am raschesten dadurch, dass sich ihre wässrige oder eisessigsaure Lösung durch Zinkstaub nicht erwärmt, was bei jener in starkem Maasse der Fall ist.

Ferner liefert sie, wie bereits erwähnt, mit Phenylhydrazin ein normales

Dihydrazon $COOH . C(N_2HC_6H_5) . CH : CH . C(N_2HC_6H_5) . CH_2Cl$,

welches dem oben beschriebenen abnormen Tetrahydrazon äusserlich in jeder Hinsicht gleicht und höchstens noch etwas glatter und in noch besserer Ausbeute entsteht.

Ber. für $C_{18}H_{17}ClN_4O_2$		Gefunden
N	15.7	15.7 pCt.

Die Umwandlung der chlorirten α-δ-Diketoamenylcarbonsäuren in chlorirte 1, 3-Diketopentamethylene

unter Abspaltung von Kohlensäure ist nach den obigen theoretischen Erörterungen mit den rationellen Formeln dieser Säure nicht glatt formulirbar, in Uebereinstimmung hiermit aber auch nicht glatt ausführbar. Erhitzt man Monochlor- oder Dichlordiketoamenylcarbonsäure über ihren Schmelzpunkt, so entweichen unter Blasenwerfen zunächst Wasser und erhebliche Mengen von Salzsäure; hierauf folgt erst ein öliges, aber sehr rasch erstarrendes Product, das chlorirte Diketopentamethylen. Man verarbeitet wegen des starken Schäumens in verhältnissmässig grossen Retorten nur kleine Mengen der Säuren, braucht die letzteren indess nicht völlig rein anzuwenden, sondern kann direct den ätherischen Extract der schwefelsauren Flüssigkeit nach dem Trocknen über Chlorcalcium benutzen; ebenso erhitze man trotz der starken Zersetzung so lange, als noch erhebliche Mengen des Productes destilliren, d. i. bis der Rückstand eine glänzende, blasige Kohle darstellt, welche fast die ganze Retorte erfüllt. Die Diketone entstehen hierbei vielleicht in noch etwas geringerer Menge, als wenn man das Erhitzen vorher unterbricht, sind aber wenigstens sofort rein.

Beide chlorirten 1, 3-Diketopentamethylene sind farblose, durch hervorragendes Krystallisationsvermögen ausgezeichnete Substanzen,

in kaltem Wasser schwer, in warmem Wasser und den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich, sie besitzen schon bei gewöhnlicher Temperatur einen ganz sonderbaren, süsslichen und zugleich entfernt phenolartigen Geruch, welcher beim Erwärmen der wässrigen Lösung noch schärfer hervortritt, desgleichen einen süsslich brennenden Geschmack.

Die Reaction gegen Lackmus ist fast neutral; trotzdem erzeugen sie Salze, welche z. Th. ebenfalls fast neutral reagiren; dieselben bilden zwar durch Säuren die ursprünglichen Diketone zurück, könnten aber trotzdem vielleicht nicht mehr den unveränderten Pentamethylenring enthalten, sondern sich von offenen, durch Sprengung des Ringes entstandenen Säuren herleiten. Die Entscheidung dieser Frage bleibt vorbehalten.

Ueberschüssige Alkalien, sowie Barythydrat zersetzen die Diketone beim Erwärmen vollständig unter Bildung humusartiger Substanzen, Phenylhydrazin bildet Dihydrazone, *o*-Diamin reagirt nicht.

Dichlor-1, 3-Diketopentamethylen, $\begin{array}{l} CH_2-CO \\ | \qquad\quad \diagdown CCl_2 \\ CH_2-CO \end{array}$

krystallisirt in Nadeln, wird aus heisser concentrirter wässriger Lösung erst ölig abgeschieden und schmilzt unzersetzt bei 118—119°, sublimirt leicht, ist aber nicht unzersetzt destillirbar.

Ber. für $C_5H_4Cl_2O_2$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	35.97	35.69	—	pCt.
H	2.40	2.53	—	»
Cl	42.46	—	43.00	»

Beim Verdunsten der ammoniakalischen Lösung über Schwefelsäure entsteht ein sich leicht bräunendes, in stachligen Aggregaten krystallisirendes Ammonsalz; die Lösung desselben giebt mit Silber, Blei, Mercuro- und Mercurisalzen weisse, mit Kupfersalzen saftgrüne Fällungen und mit Eisenchlorid eine sehr intensive rothe Färbung, welche auch selbst mit der sehr verdünnten Lösung des freien Ketons erzeugt wird. Mit concentrirter kalter Natronlauge entsteht ein im Ueberschuss des Alkalis schwer, in Wasser leicht lösliches, ungefärbtes Natronsalz. Beim Erwärmen tritt sehr leicht vollständige Zersetzung ein.

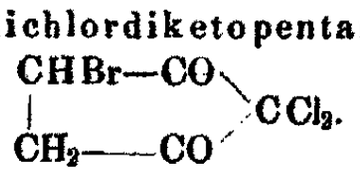
Das Dihydrazon, $C_5H_4Cl_2(N_2HC_6H_5)_2$, welches die Substanz als Diketon charakterisirt, bildet sich unter den üblichen Bedingungen als ein zuerst fast weisser, aber beim Filtriren und Trocknen stets ziegelroth werdender Niederschlag; aus verdünnter, d. i. wässriger Lösung des Diketons entsteht es erst allmählich in baumartig verzweigten Nadeln, aus concentrirterer, d. i. wässrig alkoholischer Lösung

scheidet es sich sofort undeutlich krystallinisch ab. Gegen 84° beginnt es unter Bräunung zu schmelzen. Die Analyse erwies die Anwesenheit von 2 Molekülen Wasser, welche sich nicht ohne Zersetzung entfernen lassen.

Berechnet für $C_{17}H_{16}Cl_2N_4 + 2H_2O$		Gefunden I.	II.	III.	
C	50.87	50.81	—	—	pCt.
H	5.49	5.02	—	—	»
N	13.97	—	13.70	13.76	»

Als gesättigtes Keton erzeugt das Dichlordiketon mit Brom, wenn man dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur und bei Anwesenheit von Wasser einwirken lässt, ein Substitutionsproduct:

Monobromdichlordiketopentamethylen,



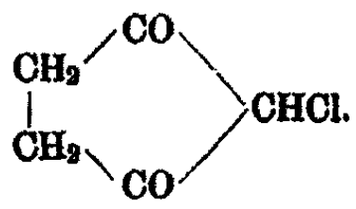
Dasselbe bildet dem Ausgangsmaterial sehr ähnliche, glänzende Nadeln, lässt sich aus warmem Wasser umkrystallisiren und schmilzt, als Hydrat, nicht ganz scharf bereits bei 67°. Eisenchlorid liefert mit ihm keine Färbung oder Fällung.

Ber. für $C_5H_3BrCl_2O_2 + H_2O$		Gefunden
Cl	26.84	26.32 pCt.
Br	30.44	30.90 »

Dichlordiketopentamethylen wird durch überschüssiges Brom bei gewöhnlicher Temperatur nicht, schwierig auch nur durch Chromsäure, überaus leicht dagegen durch Kaliumpermanganat oxydirt; indess liessen sich in letzterem Falle keine anderen Verbrennungsproducte als Kohlensäure und Oxalsäure nachweisen. Gegen concentrirte Schwefelsäure ist es dagegen sehr beständig.

Dieses Dichlordiketopentamethylen erinnert hinsichtlich seiner Constitution $C_2H_4<\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}>CCl_2$ an das von Zincke dargestellte Dichlordiketoinden $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}>CCl_2$; es ist das Analogon des letzteren in der Fettreihe und verhält sich zu ihm gewissermaassen wie Bernsteinsäure zu Phtalsäure.

Monochlordiketopentamethylen,



Entsteht durch Reduction des Dichlordiketons durch Zinkstaub in wässriger Lösung, indess trotz vorsichtigen Operirens nur in

schlechter Ausbeute. Etwas reichlicher und bequemer erhält man es durch trockene Destillation der Monochlordiketoamenylcarbonsäure.

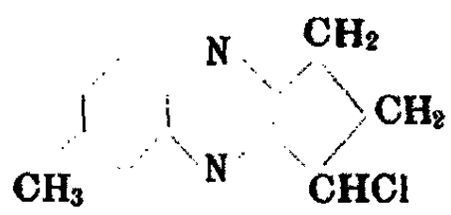
In seinem Habitus ist es von dem chlorreicheren Keton kaum zu unterscheiden, desgleichen hinsichtlich Löslichkeit, Fällungen mit Schwermetallsalzen und der tiefrothen Färbung mit Eisenchlorid. Es reagirt ebenfalls mit Phenylhydrazin, indess wegen der grösseren Löslichkeit des Hydrazons ein wenig schwieriger. Der Schmelzpunkt liegt bei 137°.

	Ber. für $C_5H_5ClO_2$	Gefunden
C	45.32	44.84 pCt.
H	3.78	3.75 »

Gegen Alkalien ist es etwas beständiger; die alkalische Lösung bräunt sich erst allmählich, und, wie es scheint unter Oxydation.

Die vom Orthodiketopentamethylen sich ableitenden Körper, d. i. das Monochlorderivat (8) und die β-Carbonsäure (7) des letzteren sind schon in meiner ersten Mittheilung charakterisirt worden; es ist nur noch hier die Geruchlosigkeit, Nichtflüchtigkeit, viel geringere Löslichkeit und viel grössere Zersetzlichkeit dieses 1, 2-Diketons gegenüber den 1, 3-Diketonen hervorzuheben, sowie das inzwischen aufgefundene, die Nachbarstellung der Carbonyle beweisende Reactionsproduct mit *o*-Toluylendiamin zu beschreiben.

Das Azin:



ist allerdings eine sehr veränderliche Substanz, die in Folge dessen auch nicht in freiem Zustande, sondern nur in Form ihres 2 Moleküle Wasser enthaltenden Chlorhydrates bei der Analyse einigermaassen befriedigende Resultate gab, und ebenfalls nur dann, wenn bei seiner Bildung Salzsäure im Ueberschuss vorhanden und die Lösung des Diketons in diejenige des Diamins eingetragen worden war. Am besten löst man das bereits beschriebene, gelbe Natronsalz des Diketons $C_5H_4ClO_2 . Na + 3 H_2O$ in Wasser, und lässt diese Flüssigkeit in eine Lösung des Orthotoluylendiaminchlorhydrats in verdünnter Salzsäure vorsichtig unter Umrühren einfliessen. Man erhält sofort eine dicke, braunrothe, ganz undeutlich krystallinische Fällung, die in allen Flüssigkeiten überaus schwer löslich ist, und getrocknet eine grün schillernde Masse darstellt. Bei allen Reinigungsversuchen verschmierte dieselbe vollständig, und musste man sich daher bei der Analyse mit einem um fast 2 pCt. zu geringen Chlorgehalte begnügen.

	Berechnet für $C_{12}H_{11}ClN_2, HCl + 2H_2O$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	49.51	49.10	—	—	—	pCt.
H	5.50	5.46	—	—	—	»
Cl	24.40	—	22.24	22.60	—	»
N	9.63	—	—	—	9.34	»

Chlorfreie Körper aus all diesen Spaltungsproducten des Phenols zu erhalten, ist zwar wiederholt, aber stets ohne jeden Erfolg versucht worden.

Einige weitere sehr merkwürdige Umwandlungen derselben bleiben einer demnächst erscheinenden Mittheilung vorbehalten.

Die Ausführung des experimentellen Theiles dieser Untersuchung ist fast ausschliesslich das Verdienst des Hrn. C. Hoffmann, welchem ich auch an dieser Stelle für seine unermüdliche und erfolgreiche Mitwirkung meinen besten Dank abstatte.

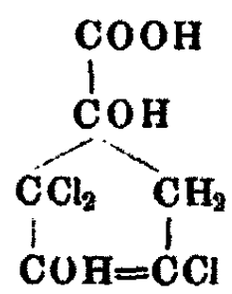
Zürich, im Mai 1889.

---

253. C. Hoffmann: Zur Kenntniss des Trichlor-R-pentendioxycarbonsäure.

(Eingegangen am 4. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Das primäre Spaltungsproduct des Phenols durch Chlor in alkalischer Lösung stellt nach den vorangehenden Untersuchungen von Prof. Hantzsch eine Trichlor-R-pentendioxycarbonsäure dar von der Constitution:



Dieselbe war noch in mehrfacher Hinsicht näher zu untersuchen.

Zunächst erwies es sich als wünschenswerth, diese merkwürdige Substanz nach einer absolut sicheren und zugleich möglichst rasch zum Ziele führenden Darstellungsmethode gewinnen zu können; denn als anfänglich genau nach der bereits früher angegebenen Vorschrift[1])

[1]) Diese Berichte XX, 2781.

gearbeitet wurde, waren doch trotz sorgfältigen Operirens die Ausbeuten sehr schwankend und sogar zuweilen ziemlich gering. Die günstigsten Resultate erzielt man folgendermaassen: 40 g Phenol werden in 800 g einer Natronlauge gelöst, welche auf 10 Th. Wasser 1 Th. Natronhydrat enthält; diese Flüssigkeit wird, da die Ausbeute nach besonders angestellten Versuchen von der Concentration kaum abhängt, nur bis zu $1^1/_2$ L verdünnt. Hierauf leitet man unter Kühlung mit Eiswasser alsbald einen starken Chlorstrom ein und hat nun, wie schon die erste Vorschrift besagt, auf den eintretenden Farbenumschlag nicht genug zu achten, denn derselbe bildet zu Ende der Operation das wichtigste Moment für das Gelingen derselben. Die Flüssigkeit nimmt anfangs verschiedene hellbraune Farbentöne, sodann eine dunkelbraune Farbe an und wird endlich schwarz. Zuweilen wurde auch beobachtet, dass die Lauge, ohne vorher erst braun zu werden, plötzlich einen Umschlag in Schwarz zeigte. Bei weiterer Behandlung mit Chlor geht die schwarze Färbung der Lösung wieder in Braun über, bei welchem Stadium sich besonders viele Massen röthlicher Substanzen abscheiden, welche vorwiegend aus Trichlorphenol bestehen; ist sie endlich hell-chokoladebraun geworden, so ist die Operation beendet, welcher Punkt bei genügend starkem Chlorstrom für 40 g Phenol in etwa $1^1/_2$ Stunde erreicht werden kann. Man säuert hierauf an, lässt zum Zweck besseren Filtrirens einige Stunden lang stehen, und verarbeitet das klare Filtrat des weiteren nach der ersten Vorschrift zunächst auf das Ammonsalz.

Die Ausbeuten an demselben sind unter genauer Beobachtung angegebener Vorschriften gute. Man erhält stets etwas über 50 pCt., häufig 66 pCt., in besonders günstigen Fällen sogar bis 100 pCt. vom Gewichte des angewandten Phenols an reinem Ammonsalz.

Die Reactionen, welche bisher mit der erwähnten Säure $C_6H_5Cl_3O_4$ angestellt wurden [1]), und insbesondere ihre Aetherificirbarkeit durch Salzsäure in alkoholischer Lösung sprechen dafür, wie Hr. Prof. A. Hantzsch von vornherein annahm, dass in ihr eine echte Säure vorliegt. Das Vorhandensein einer Carboxylgruppe im Complex $C_6H_5Cl_3O_4$ ist natürlich für die Natur dieses Spaltungsproductes von grösstem Belange, denn nur die Gegenwart einer solchen Gruppe zwingt zur Annahme, dass die Säure wirklich durch Sprengung des Benzolmoleküls entstanden ist. Um so mehr muss zugegeben werden, dass der Beweis für das Vorhandensein von Carboxyl in dieser Säure durch die eben erwähnte Reaction noch nicht mit dem nöthigen Grade von Sicherheit erbracht ist. So hat Hr. Bamberger mit Recht darauf aufmerksam gemacht [2]), dass in der Aetherificirbarkeit eines Körpers

[1]) Vergl. vorangehende Abhandlung.

[2]) Diese Berichte XXI, 1900.

durch Salzsäure kein absolut sicherer Nachweis für das Vorhandensein eines Carboxyls liege, da sich einige Phenole, z. B. Phloroglucin und β-Naphtol ganz analog verhielten, und dass daher dieses Spaltungsproduct aus Phenol immer noch ein stark saures Phenolderivat sein könnte. Und obgleich die inzwischen aufgefundenen Umsetzungen der Säure und die Natur der analogen Spaltungsproducte, welche Zincke entdeckt hat, für die Anwesenheit von Carboxyl in all' diesen Körpern sprechen, so besteht doch der betreffende Einwurf bis jetzt noch immer zu Recht. Die Anwesenheit von Carboxyl wird indessen direct bewiesen durch das

Verhalten des Methylesters der Trichlor-R-pentendioxycarbonsäure gegen Alkali.

Alle echte Phenoläther verhalten sich bekanntlich gegenüber Alkalien, selbst wenn sie in denselben löslich sind, ganz stabil. Selbst das stark negative Trinitroanisol, das am ehesten mit der zu untersuchenden Substanz verglichen werden kann, zerfällt erst beim Kochen mit starker Kalilauge in Alkohol und Kaliumpikrat [1]). Wird dagegen in eine Suspension des Esters der Säure $C_6H_5Cl_3O_4$ in Wasser, worin derselbe nur wenig löslich ist, vorsichtig Alkali bis zur vollständigen Lösung zugesetzt, so lässt selbst eine sofort herausgenommene Probe beim Ansäuern keine Fällung mehr erkennen. Wird hierauf die gesammte Flüssigkeit angesäuert, so erhält der ätherische Extract derselben ausschliesslich die regenerirte Säure, welche durch das charakteristische Ammonsalz identificirt wurde.

Auch der bisher noch nicht beschriebene Methylester der Dichlor-R-pentendioxycarbonsäure verhält sich gegen Alkali genau wie der Ester der chlorreicheren Säure. Er entsteht glatt durch Sättigung einer methylalkoholischen Lösung von Dichlordioxysäure mit Salzsäuregas, krystallisirt aus Alkohol in rhombischen Tafeln vom Schmelzpunkt 177—178° und ist in Wasser schwer, in Alkohol und Aether aber leicht löslich.

	Ber. für $C_5H_5Cl_2O_2 . COOCH_3$	Gefunden
Cl	31.33	31.87 pCt.

Beide Ester sind also im Vergleich mit Phenoläthern ausserordentlich leicht verseifbar; sie documentiren hierdurch die Anwesenheit von $COOCH_3$ und die Säuren selbst sind daher echte Carbonsäuren.

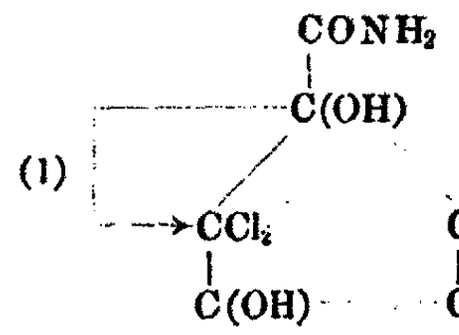
---

[1]) Salkowski, Ann. Chem. Pharm. 174, 259.

Sehr bemerkenswerth ist die

Einwirkung von Ammoniak auf die Ester der beiden chlorirten R-pentendioxycarbonsäuren.

Die so entstandenen Producte besitzen nämlich die Zusammensetzung, nicht aber das Verhalten der betreffenden Säureamide; dieselben enthalten den Stickstoff sehr innig d. i. wahrscheinlich ringförmig gebunden; ihre Entstehung bedeutet daher gewissermaassen, da sie aus Phenol hervorgegangen sind, eine indirecte Umwandlung des Phenols in Pyridinderivate. So entsteht aus Ammoniak und dem Ester der Trichlor-R-pentendioxycarbonsäure zwar gewiss zuerst das Amid (1), allein der Pentamethylenring desselben wird sogleich an seiner schwächsten Stelle gespalten, und nunmehr aus dem so entstandenen offenen Amid (2) der Pyridinring wie Formel (3) ausdrückt geschlossen.

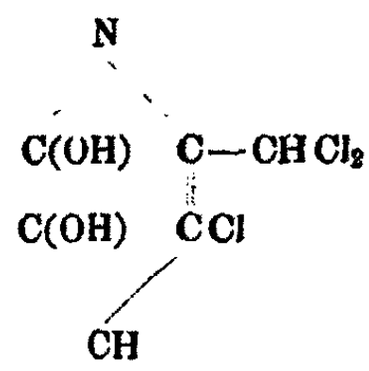


(2) $NH_2-CO-CO-CH_2-CCl=C(OH)-CHCl_2$.

(3) $NH-CO-CO-CH_2-CCl=C-CHCl_2$.

Gleichzeitig werden sich aber die Gruppen $NH-CO$ in $N=C(OH)$ und $CO-CH_2$ in $C(OH)=CH$ umwandeln, und das Endproduct wird demnach ein

Trichlordioxy-α-picolin



Ammoniak wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf den Methylester der Trichlor-R-pentendioxycarbonsäure in alkoholischer Lösung nicht, auf den trockenen Ester nur ganz unvollständig ein, reagirt aber quantitativ unter folgenden Bedingungen:

Der trockene Ester wird im Einschmelzrohr ungefähr mit dem dreifachen Volumen absoluten Methylalkohols überschichtet; man sättigt hierauf den letzteren unter Kühlung mit trockenem Ammoniakgas und erwärmt nach dem Zuschmelzen des Rohres 15 Minuten lang

im Wasserbade auf 80°. Diese Temperatur darf keinesfalls überschritten werden, denn schon bei 90° tritt theilweise Verkohlung und bei 120° vollständige Zersetzung ein. Den schwach braun gefärbten Rohrinhalt engt man auf dem Wasserbade ungefähr bis zur Syrupconsistenz ein, löst hierauf in wenig heissem Wasser, filtrirt rasch und lässt langsam erkalten. Man erhält alsdann schön ausgebildete rhombische Prismen, die häufig Zwillingbildung zeigen und im lufttrockenen Zustande einen grossen Glanz besitzen. In kaltem Wasser ist diese Substanz nur schwer löslich, leichter jedoch in heissem Wasser und Alkohol, aber unlöslich in Aether. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser auf den Schmelzpunkt 193—194° gebracht, entspricht sie alsdann der Formel: $C_6H_4Cl_3O_2N + 4H_2O$.

	Berechnet für $C_6H_4Cl_3O_2N + 4H_2O$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	
C	23.95	24.53	24.13	—	—	—	pCt.
H	4.00	4.21	4.47	—	—	—	»
Cl	35.38	—	—	35.33	—	—	»
N	4.66	—	—	—	4.56	4.97	»

Bei 70—80° entweichen leicht 3 Moleküle Wasser.

	Ber. für $C_6H_6Cl_3O_3N + 3H_2O$	Gefunden		
H_2O	17.98	18.61	18.11	pCt.

Das vierte Molekül Wasser verschwindet indess erst allmählich bei 130—135°. Die Bestimmung desselben gelingt nur mit der durch mehrmaliges Umkrystallisiren vollständig gereinigten Substanz, da nur diese hierbei unzersetzt bleibt, während minder reine Präparate sich schon unter dieser Temperatur bräunen.

	Ber. für $C_6H_4Cl_3O_2N + 4H_2O$	Gefunden		
H_2O	23.98	24.00	24.50	pCt.

Ein wasserhaltiges Amid der Trichlor-R-pentendioxycarbonsäure würde zwar dieselbe empirische Zusammensetzung haben wie die vorliegende Substanz, indess nur 3, nicht 4 Moleküle Wasser verlieren können. Vor allem besitzt aber der Körper eine Beständigkeit, wie sie einem Säureamid schwerlich zukommen dürfte. In concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure löst er sich in der Hitze auf, krystallisirt aber beim Erkalten unverändert wieder, ohne auch nur eine Spur Ammonsalz zu bilden. Eine Probe, welche aus heisser concentrirter Schwefelsäure zurückgewonnen wurde, schmolz wieder bei 193—194°. Auch salpetrige Säure ist auf den Körper ohne jede Einwirkung; selbst als dieselbe in seine kochende wässrige Lösung eingeleitet wurde, blieb er intakt, während doch hierbei aus einem Amid die Säure regenerirt werden sollte. Gegenüber Alkalien ist die Substanz ebenfalls merkwürdig stabil; sie wird von denselben zwar leicht zu

salzartigen Verbindungen gelöst, aber erst beim anhaltenden Kochen mit concentrirter Kalilauge langsam unter Bräunung und schwacher Ammoniakentwicklung zersetzt. Diese Beständigkeit fällt um so mehr auf, als die Muttersubstanz derselben, der Ester, von Kali- oder Natronlauge glatt verseift wird.

Obwohl die Reaction der Lösung neutral ist, so besitzt das Product doch die Eigenschaften einer schwachen Säure, denn seine Lösungen in Natronhydrat oder Ammoniak, welche alkalisch reagiren, erzeugten mit Silbernitrat einen weissen und mit Kupfersulfat einen grünlichweissen Niederschlag, ganz ähnlich, wie die meisten Oxypyridine. Auch erhält man beim Verdunsten der Ammoniaklösung über Schwefelsäure ein festes, krystallisirendes Ammonsalz.

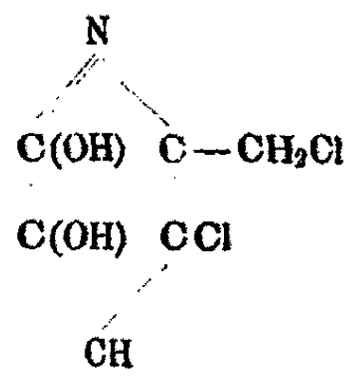
Mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin reagirt der Körper unter keinen Umständen; er ist vielmehr eine Dioxyverbindung, denn er liefert mit Essigsäureanhydrid ein

Diacetylderivat, $C_6H_2(OCOCH_3)_2Cl_3N + 2H_2O$.

Man suspendirt die scharf getrocknete Substanz in Essigsäureanhydrid und kocht längere Zeit, da die Acetylirung nur allmählich geschieht. Mit Ammoniak vorsichtig ausgefällt, stellt der Diacetylkörper undeutlich ovale Aggregate dar, die noch 2 Mol. Krystallwasser enthalten. Derselbe ist fast unlöslich in Wasser, aber löslich in Aether und Alkohol und lässt sich nur schwierig verseifen; mehrmals aus Sprit umkrystallisirt, zeigt er den Schmelzpunkt 184—185°.

	Berechnet für $C_6H_2(OCOCH_3)_2Cl_3N + 2H_2O$	Gefunden
C	34.46	34.39 pCt.
H	3.45	3.52 »

Obwohl dieser stickstoffhaltige Körper aus der Trichlor-R-pentendioxycarbonsäure sich nicht mehr in dieselbe zurückverwandeln lässt, also schon deshalb eine principiell andere Constitution besitzen muss, so zeigt er doch bei der Reduction ein derselben ähnliches Verhalten insofern, als hierbei ebenfalls von den beiden an dasselbe Kohlenstoffatom gebundenen Chloratomen das eine durch Wasserstoff ersetzt wird; man erhält so ein

Dichlordioxy-α-Picolin, 

Die Reduction kann hier wie bei der Carbonsäure entweder durch Natriumamalgam oder vortheilhafter durch Zinkstaub in ammoniak-

haltiger Lösung geschehen. Sobald sich das Gemisch auf weiteren Zusatz von Zinkstaub nicht mehr von selbst erwärmt, steigert man die Temperatur noch auf dem Wasserbade bis auf 50°; aus der vom überschüssigen Zink abfiltrirten Lauge kann alsdann der reducirte Körper direct durch Eindampfen gewonnen werden.

Derselbe gleicht in seinem Aussehen und Verhalten völlig dem Trichlorderivat; er krystallisirt ebenfalls in rhombischen Säulen, zeigt sogar, vollständig gereinigt, denselben Schmelzpunkt (193—194°) wie seine Muttersubstanz und löst sich nur bedeutend leichter in Wasser.

Ber. für $C_6H_3(OH)_2Cl_2N + 2H_2O$		Gefunden
C	31.33	30.94 pCt.
H	3.91	4.09 »

Auch hier kann das chlorärmere Derivat auf einem anderen Wege erhalten werden, nämlich durch Einwirkung von Ammoniak auf den oben beschriebenen Ester der Dichlor-R-pentendioxycarbonsäure. Beide Substanzen wirken aber erst bei 130° auf einander ein, während, wie erwähnt wurde, der Ester der Trichlor-R-pentendioxycarbonsäure mit Ammoniak schon bei 80° reagirt.

Die bisher mitgetheilten Eigenschaften dieser beiden stickstoffhaltigen Körper beweisen streng genommen nur, dass dieselben von ihrer Ausgangssubstanz, dem leicht veränderlichen Pentamethylenderivat, in Folge ihrer Beständigkeit ganz verschieden sein müssen und sicher keine Säureamide sein können; ein positiver Beweis für ihre Zugehörigkeit zur Pyridinreihe hat sich trotz vieler Bemühungen leider nicht erbringen lassen.

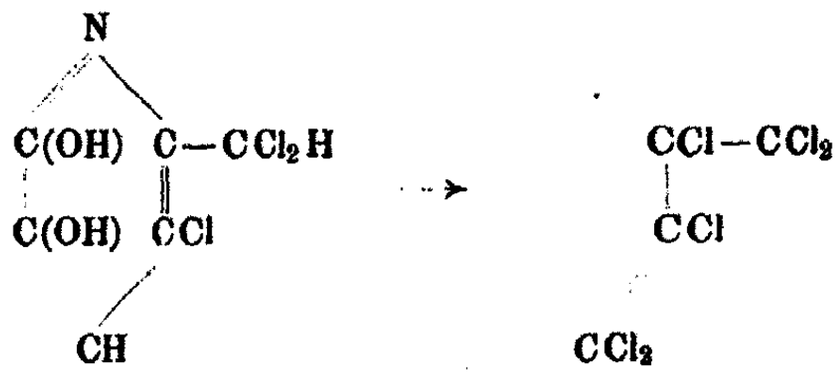
Bei der Destillation mit Zinkstaub tritt stets unter vollständiger Zerstörung nur Ammoniak und kein Picolin auf, was insofern weniger auffallend ist, als sich auch die stickstoffhaltigen Körper aus Meconsäure, obgleich sie Pyridinderivate sind, nach Ost nicht auf diese Weise zu Pyridin reduciren lassen; allein auch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid ergab kein befriedigendes Resultat. Beim Erwärmen eines Gemenges beider Substanzen entsteht ein heftig riechendes Oel, welches mit Wasser unzersetzt flüchtig ist und sich mit Wasser oder Alkali nicht mehr in das ursprüngliche Product verwandelt. Bei gesteigerter Temperatur erzeugt Phosphorpentachlorid allerdings einen festen Körper und zwar in um so reichlicherer Ausbeute, je höher man erhitzt. Denselben erhält man am besten durch 10stündiges Erhitzen mit überschüssigem Phosphorpentachlorid auf 340—350°. Nach dem Abdestilliren des Phosphorchlorids destillirt man mit Wasserdämpfen und erhält eine in Spiessen krystallisirende Substanz, welche aus Aether mehrmals umkrystallisirt bei 32° schmilzt und bei 268—269° nur unter geringer Zersetzung siedet; sie erwies sich indess als frei von Stickstoff und Wasserstoff und stellt einen Chlorkohlenstoff, C_4Cl_6, dar.

	Ber. für C_4Cl_6	Gefunden
C	18.43	18.06 pCt.
Cl	81.57	81.55 »

Man wird denselben wohl anzusprechen haben als ein

Perchlorbutin, $CCl_2=CCl-CCl=CCl_2$,

dessen Entstehung sich folgendermaassen andeuten liesse:



und ist die hieraus ersichtliche Abspaltung der beiden hydroxylirten Kohlenstoffatome vielleicht auch die Veranlassung, dass ein chlorirtes Picolin nicht erhalten werden konnte.

Zürich. Laboratorium des Prof. A. Hantzsch.

---

254. A. Jeanrenaud: Ueber die Einwirkung des Hydroxylamins auf Säureäther.

(Eingegangen am 4. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Ueber die Einwirkung des Hydroxylamins auf Säureäther sind bereits vom Entdecker der erstgenannten Substanz einige Versuche angestellt worden. Aus Oxaläther und Hydroxylamin erhielt Lossen »Oxalohydroxamsäure« [1]); d. i. das Hydroxylamin wirkte wie Ammoniak und erzeugte ein hydroxylirtes Säureamid, welches jedoch wegen seines sauren Charakters nicht als Oxyamid, sondern eben als Hydroxamsäure bezeichnet wurde [2]). Indessen ist dieser erste und

[1]) Ann. Chem. Pharm. 180, 314.

[2]) Es wird hier und in folgendem die ältere, neuerdings von Tiemann und Krüger (diese Berichte XVIII, 727) eingehend begründete Auffassung der Hydroxamsäuren als wirklicher hydroxylirter Säureamide $R-CO-N<^{OH}_{H}$ bevorzugt vor der zur Erklärung der bekannten eigenthümlichen Isomerie-

ursprünglichste Weg zur Darstellung von Hydroxamsäuren bald wieder verlassen worden, jedenfalls in Folge der unbefriedigenden Resultate bei Anwendung anderer Ester. Man fand bald eine vortheilhaftere Methode, Säureradicale in das Molekül des Hydroxylamins einzuführen, in der Einwirkung von Hydroxylamin auf Säurechloride. Allein auch bei dieser Darstellung von Hydroxamsäuren zeigen sich häufig gewisse Uebelstände: man erhält in der Regel ein Gemenge von Mono- und Di-Hydroxamsäure mit regenerirter ursprünglicher Säure, welches nur auf etwas umständliche Weise in seine Bestandtheile getrennt werden kann.

Zur erneuten Untersuchung über die Einwirkung des Hydroxylamins auf Säureäther wurde ich durch Hrn. Prof. Hantzsch veranlasst, und zwar auf Grund einiger auffallender Reactionen des Hydroxylamins gegenüber Estern, welche zur Gruppe des Succinylobernsteinsäureäther gehören.

A. Hantzsch und Zeckendorf[1]) hatten nämlich gefunden, dass einige hierher gehörige Ester bei der Einwirkung von Hydroxylamin stickstoffhaltige Producte, andere dagegen Wasserstoffadditionsproducte ergaben, noch andere schliesslich gar nicht reagirten.

Es sollte deshalb zuerst

I. Die Einwirkung von Hydroxylamin auf Säureäther überhaupt

und besonders auf Oxycarbonsäureäther näher studirt und sodann schliesslich mit Hülfe dieser Reactionen versucht werden, aus dem Chinonhydrodicarbonsäureäther = Dioxyterephtalsäureäther und aus dem Succinylobernsteinsäureäther stickstoffhaltige Körper darzustellen, resp. deren Constitution zu ermitteln.

Hierbei wurde zunächst festgestellt, dass die Einwirkung von Hydroxylamin auf Säureäther im Allgemeinen eine viel bessere Methode zur Gewinnung von Hydroxamsäuren darstellt, als man den oben angeführten Beobachtungen erwarten sollte; erforderlich für das Gelingen der Reaction ist allerdings die Anwesenheit von Alkali.

---

verhältnisse herangezogenen Constitutionsformel $R-C\begin{matrix}OH\\NOH\end{matrix}$, nach welcher dieselben als Säuren erscheinen würden, deren Carbonylsauerstoff durch Oximid ersetzt wäre. Es bleibe übrigens dahingestellt, ob nicht auch die Hydroxamsäuren zu den tautomeren Substanzen gehören, da sich die betreffenden Atomgruppen CO.NH(OH) und C(OH):NOH nur durch die verschiedene Vertheilung des Wasserstoffs und der Bindungen von einander unterscheiden.

A. Hantzsch.

[1]) Diese Berichte XX, 2796.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzoësäther.

Weder salzsaures noch freies Hydroxylamin wirkt auf Benzoësäureäther bei gewöhnlicher Temperatur ein. Wurde 1 Molekül Hydroxylaminchlorhydrat in alkoholischer Lösung genau mit einem Molekül Natriumäthylat zersetzt, und dem Filtrat ein Molekül Aethylbenzoat hinzugefügt, so schied sich unter allen Umständen nach dem Verdunsten des Alkohols nur der unveränderte Ester aus; dieses Ergebniss stimmt mit dem von Tiemann und Krüger[1]) ermittelten insofern überein, als dieselben erst beim Erhitzen des ähnlich bereiteten Gemisches auf 110° und nur in sehr geringer Menge Benzhydroxamsäure erhielten.

Indess ganz anders verhält sich das Gemisch bei Gegenwart von Natriumäthylat; ein grosser Ueberschuss desselben begünstigt allerdings die Bildung von Benzoësäure; die äquivalente Menge dagegen liefert gute Ausbeuten an Hydroxamsäure. Man verfährt hiernach zur Darstellung von Benzhydroxamsäure am besten folgendermassen:

Zur alkoholischen Lösung von 1 Molekül salzsaurem Hydroxylamin setzt man zuerst 1 Molekül Natriumalkoholat, also nur soviel, als nöthig ist, um die Salzsäure zu binden, fügt dem Filtrate vom ausgeschiedenen Kochsalz alsdann 1 Molekül Aethylbenzoat und hierauf erst wieder ein zweites Molekül Natriumäthylat hinzu. Alsdann fällt ein Gemisch zweier Natriumverbindungen, einer gelatinösen und einer krystallinischen nieder; letztere ist das Natronsalz der Benzhydroxamsäure; dieselbe bleibt beim Auswaschen des Niederschlages mit Alkohol so gut wie vollständig zurück, und liefert, in Wasser gelöst, durch Salzsäurezusatz die fast reine Benzhydroxamsäure in Form weisser Blättchen, die nur einen leichten Stich in's Rothe besitzen. Die Säure wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol vollständig weiss und besitzt alsdann den Schmelzpunkt von 124° und die charakteristische Eisenchloridreaction der Benzhydroxamsäure.

Die gelatinöse, in Alkohol lösliche Natriumverbindung ist das durch Claisen's Condensationen zu bedeutender Wichtigkeit gelangte Natriumderivat des Benzoëäthers $C_6H_5C<^{(OC_2H_5)_2}_{ONa}$.

Man wird hiernach die Bildung der Benzhydroxamsäure aus Benzoësäureäther, weil sie sich eben nur unter dem Einfluss des Natriumäthylates vollzieht, nicht einfach auf den Ester selbst, sondern vielmehr auf dessen Natriumadditionsproduct zurückzuführen haben:

$$C_6H_5C\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\\ONa\end{cases} + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!\!>NOH = 2C_2H_6O + C_6H_5C\begin{cases}NOH\\ONa\end{cases}$$
$$= C_6H_5CONHONa.$$

[1]) Diese Berichte XVIII, 740.

Die so gewonnene Benzhydroxamsäure enthält, wenn ihr Natronsalz vorher gehörig mit Alkohol ausgewaschen worden ist, nur Spuren von Benzoësäure und jedenfalls nie Dibenzhydroxamsäure, welche bei ihrer Darstellung stets zugleich entsteht.

Da die geringe Menge verunreinigender Benzoësäure leicht entfernt werden kann, und auch die Ausbeute eine befriedigende ist, — es entsteht über 40 pCt. der theoretisch berechneten Menge Benzhydroxamsäure, — so dürfte ihre Gewinnung aus Benzoësäureäther wohl als die bequemste Darstellungsmethode derselben bezeichnet werden.

Weit weniger glatt, resp. gar nicht wirkt dagegen Hydroxylamin auf Ester von Dicarbonsäuren unter ähnlichen Bedingungen. So wurde aus Phtalsäureäther trotz mehrfacher Aenderung des Verfahrens in allen Fällen nur regenerirte Phtalsäure vom Schmelzpunkt 184° gewonnen.

Ein ähnlich negatives Resultat ergab sich auch bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Bernsteinsäureäther. Zwar entstand beim Zusammenbringen des Bernsteinsäureäthers mit der alkalischen Hydroxylaminlösung ein stickstoffhaltiger Niederschlag, vielleicht das Hydroxylaminsalz der Bernsteinhydroxamsäure. Derselbe lieferte aber in Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert, nur Bernsteinsäure vom Schmelzpunkt 180° zurück.

Diese Versuche wurden daher nicht weiter verfolgt.

Ganz anders steht es mit der

Einwirkung von Hydroxylamin auf Oxybenzoësäureäther.

Die Salicylsäureäther und zwar sowohl der Methylester, das Gaultheriaöl, als auch der Aethyläther, liefern fast quantitativ die noch nicht bekannte

Salicylhydroxamsäure, $C_6H_4 < \begin{matrix} OH & (1) \\ CO\,NH(OH) & (2) \end{matrix}$

In Folge der Alkalilöslichkeit der Oxycarbonsäureäther kann man hier in wässeriger Lösung arbeiten. Zu einer bekannten Menge von salzsaurem Hydroxylamin wird einfach verdünnte Natronlauge im Ueberschuss gesetzt und in dieser stark alkalischen Hydroxylaminlösung so viel Methylsalicylat aufgelöst, dass immer noch ein gewisser Ueberschuss an Hydroxylamin vorhanden ist. Zu grosse Concentration der Natronlauge oder deren Ersatz durch Kalilauge wirkt nicht günstig, da sich in diesem Falle die in Natronlauge schwer lösliche Natriumverbindung, resp. das an sich schwer lösliche Kaliumsalz des Esters ausscheidet und alsdann einfach verseift wird, ohne durch das Hydroxylamin angegriffen zu werden.

Vermeidet man indess die Abscheidung dieser Salze, so fällt nach mehrstündigem Stehen durch Zusatz von Salzsäure die Salicylhydroxamsäure als krystallinischer, weisser Niederschlag aus, dessen Menge erst nach einiger Zeit sich nicht weiter vermehrt.

Die Säure ist bereits fast chemisch rein; die Ausbeute nahezu quantitativ.

Ber. für $C_7H_7O_3N$		Gefunden
N	9.15	9.25 pCt.

Die Salicylhydroxamsäure bildet weisse, aber beim Stehen an der Luft und auch beim Umkrystallisiren röthlich werdende Nadeln; sie schmilzt bei 169° unzersetzt, ist wenig löslich in kaltem, leichter in warmem Wasser, Alkohol und Aether und reagirt deutlich sauer. Aus ihrer Lösung in Alkalien wird sie durch verdünnte Mineralsäuren unverändert wieder gefällt. Sie sublimirt bei vorsichtigem Erwärmen, zersetzt sich aber schon wenige Grade über ihrer Schmelztemperatur. Mit Eisenchlorid giebt sie die, wie es scheint, für alle Monohydroxamsäuren charakteristische Reaction: zuerst entsteht ein röthlicher Niederschlag, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels mit rothvioletter Farbe auflöst, und bei weiterem Zusatz von Eisenchlorid eine tiefrothe Färbung erzeugt. Wässerige Lösungen von Salicylhydroxamsäure färben Haut und Papier röthlich.

Die Salze der Säure sind theilweise schwer löslich und krystallinisch. Mit Silbernitrat giebt eine neutrale Lösung von Salicylhydroxamsäure einen weissen, sich aber bald schwärzenden Niederschlag; mit Bleiacetat, Mercurichlorid, Zinksulfat und Cadmiumsulfat werden ebenfalls weisse Fällungen, mit Kupfersulfat und Nickelsulfat grüne Salze erhalten.

Untersucht wurde das

Bleisalz der Salicylhydroxamsäure, $(C_7H_6O_3N)_2Pb + 4H_2O$, welches zwischen 110 — 115° zu einem weissen Pulver verwittert und an der Luft sowie am Licht sehr beständig ist.

Ber. für $C_{14}H_{12}O_6N_2Pb + 4H_2O$		Gefunden
H_2O	12.35	12.52 pCt.

Ber. für $C_{14}H_{12}O_6N_2Pb$		Gefunden
Pb	40.50	39.72 pCt.

Während Hydroxylamin die Ester der Salicylsäure glatt in Salicylhydroxamsäure überführt, lässt es die freie Säure unter denselben und auch unter mehrfach abgeänderten Bedingungen vollständig unverändert. Damit ist von Neuem dargethan, dass nicht die Säuren selbst, sondern nur ihre Ester resp. deren Natriumverbindungen in Hydroxamsäuren verwandelt werden können.

Ein ganz anderes Resultat als bei den Orthooxybenzoësäureäthern ergab sich bei Einwirkung von Hydroxylamin auf Meta- und Paraoxybenzoësäureäther.

Je 1 Mol. dieser beiden Ester, welche aus den entsprechenden Säuren durch Sättigung ihrer alkoholischen Lösungen mit Salzsäuregas und Fällen mit Wasser gewonnen wurden, lieferte unter genau denselben Bedingungen, — beim Stehenlassen mit überschüssiger, alkalischer Hydroxylaminlösung bis zur vollständigen Lösung — durch Ansäuern anfangs überhaupt keine Fällung; dagegen krystallisirten aus den ätherischen Extrakten der sauren Lösung zwei stickstofffreie Körper von den Schmelzpunkten 189—190°, resp. 205—207°, also die regenerirte Meta- und Paraoxybenzoësäure.

Auch als zur Beschleunigung der Reaction die beiden Aether vorher in wenig Natronlauge gelöst und dann rasch zu einer neutralen Hydroxylaminlösung zugegeben wurden, erhielt man nur die unveränderten Säuren zurück. Zum Ueberfluss wurde der ziemlich bedeutende Niederschlag der Paraverbindung analysirt und als reine *p*-Oxybezoësäure erwiesen.

Somit scheint bei den hydroxylirten aromatischen Säuren die Bildung von Hydroxamsäuren aus Oxysäureäthern auf die Orthoderivate beschränkt zu sein — wenigstens in der Benzolreihe.

Dass für die Naphtalinreihe ähnliche Verhältnisse vorliegen, zeigte sich bei der Untersuchung der

Einwirkung von Hydroxylamin auf Oxynaphtoësäureäther.

Oxynaphtoësäuren sind in ziemlicher Anzahl bekannt; besonders geeignet für die Hydroxylaminreaction mussten indess diejenigen Isomeren sein, welche Hydroxyl und Carboxyl in Orthostellung enthielten, also diejenigen, welche entsprechend der modifizirten Salicylsäuresynthese Schmitt's von Schmitt und Burkard [1]) aus α- resp. β-Naphtolnatrium durch Digestion mit Kohlendioxyd erhalten worden sind.

Hr. Prof. Schmitt hatte die Freundlichkeit, Hrn. Prof. Hantzsch auf dessen Bitte um Uebersendung einiger Proben sogleich die Aether dieser drei Säuren zu übermitteln, wofür ihm auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

In der That gaben zwei von diesen Aethern, der bei 78° schmelzende α-Naphtol-β-carbonsäuremethylester und der bei 69° schmelzende β-Naphtol-α-carbonsäuremethyläther, Hydroxamsäuren, während der dritte isomere, ebenfalls aus β-Naphtol erhaltene β-Naphtol-β-carbonsäuremethylester vom Schmelzpunkt 76° mit Hydroxylamin gar nicht reagirte.

---

[1]) Diese Berichte XX, 2699.

Die Einwirkung von Hydroxylamin auf α-Naphtol-β-carbonsäuremethylester vollzieht sich am besten, wenn man den fein gepulverten Ester in eine stark alkalisch gemachte Lösung von salzsaurem Hydroxylamin einträgt und unter öfterem Schütteln längere Zeit stehen lässt. Die Reaction verläuft auch so, wie bekanntermaassen in der Naphtalinreihe, ziemlich träge; selbst nach mehreren Tagen war nur ein Theil des Esters gelöst, dieser aber wenigstens in Reaction getreten; denn Salzsäure fällte aus dem Filtrate einen gelblichen stickstoffhaltigen Körper. Die so erhaltene Hydroxamsäure war indess noch nicht rein; sie hielt zunächst hartnäckig bis zu 2 pCt. Natron zurück, und selbst als dasselbe durch Umkrystallisiren aus Aether entfernt wurde, ergaben die Stickstoffbestimmungen einen Mindergehalt an Stickstoff von etwa 2 pCt. Erst als dieses erste Einwirkungsproduct noch einmal in derselben Weise mit alkalischem Hydroxylamin behandelt wurde, wobei es sich viel leichter auflöste als der ursprüngliche Aether, erhielt man die Hydroxamsäure ziemlich rein. Dieses aus salzsaurer Lösung abgeschiedene Product enthielt nur noch eine Spur Natron, welche beim Ausäthern zurückblieb; die aus Aether umkrystallisirte Säure war alsdann zufolge des Stickstoffgehaltes die reine

α-Oxy-β-naphthydroxamsäure = 

Ber. für $C_{11}H_9O_3N$		Gefunden
N	6.89	6.95 pCt.

Diese Hydroxamsäure stellt mikrokrystallinische, farblose, Octaëder ähnliche Krystalle dar, welche nach kurzer Zeit gelbbraun werden. Im Schmelzröhrchen erhitzt, fängt sie schon bei 160° an sich zu zersetzen, schmilzt aber erst bei 174°. Sie ist äusserst schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und in Aether; auch von Alkalien und Ammoniak wird sie aufgenommen, färbt sich aber dabei grün und scheidet beim Stehen grüne Salze aus. Mit Eisenchlorid giebt die wässrige Lösung eine violette Färbung und die neutrale Lösung mit den meisten Metallsalzen schwer lösliche Fällungen.

Es könnte noch bemerkt werden, dass es für die Darstellung dieser α-Oxynaphthydroxamsäure, trotz der langsam und unvollständig erfolgenden Lösung des ursprünglichen Aethers in der alkalischen Hydroxylaminlösung, nicht thunlich ist, den Ester vorher in Natronlauge aufzulösen oder den Process durch Erwärmen zu beschleunigen, da alsdann beim Ansäuern nur rothbraune, schmierige und kaum zu reinigende Producte niederfallen. Ebenso wenig darf man, um den Natrongehalt der gefällten Säure vermeiden zu wollen, die Natronlauge durch Ammoniak ersetzen, da alsdann das Hydroxylamin über-

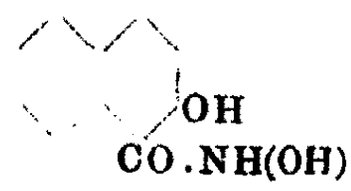
haupt nicht reagirt, während bei der nochmaligen Behandlung der rohen Hydroxamsäure mit Ammoniak dieselbe in das oben erwähnte grüne Ammoniaksalz verwandelt wird und sich in dieser Form sehr leicht zu verändern scheint.

Die Einwirkung von Hydroxylamin auf β-Naphtol-α-carbonsäuremethylester wird unter denselben Bedingungen vorgenommen. Dieser Aether hat sich in der Reactionsmischung schon nach 12 Stunden vollständig unter grünlich-gelber Färbung aufgelöst. Auch hier fällt alsdann durch Salzsäure ein gelber, stickstoffhaltiger Körper aus, der ebenfalls einen Mindergehalt von etwa 2 pCt. Stickstoff aufweist. Erst nach der nochmaligen Behandlung mit alkalischem Hydroxylamin ist die Umwandlung vollständig. Auch diese Säure enthält indess stets noch 1—2 pCt. Natron, von dem sie bei ihrer Schwerlöslichkeit in Aether nicht durch Umkrystallisiren aus Aether befreit werden kann; wohl aber kann man hier bei der nochmaligen Behandlung der zuerst gefällten Hydroxamsäure mit Hydroxylamin in ammoniakalischer Lösung arbeiten und so den Natrongehalt erheblich herabdrücken.

Die Stickstoffbestimmung des aus Alkohol umkrystallisirten und über Schwefelsäure getrockneten Körpers ergab alsdann den für die erwartete Hydroxamsäure berechneten Stickstoffgehalt:

	Ber. für $C_{11}H_9O_3N$	Gefunden
N	6.89	6.81 pCt.

β-Oxy-α-naphthydroxamsäure



stellt einen gelblichen amorphen Körper dar, welcher bei 178° schmilzt, sich aber schon vorher zu zersetzen beginnt. Sie ist schwer löslich in Wasser und in Aether, dagegen leicht löslich in Alkohol. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung, die ammoniakalische Lösung mit Silbernitrat eine weisse, an der Luft und am Licht beständige Fällung. Bleizucker und Mercuronitrat werden ebenfalls sofort, Mercurichlorid, Kupfersulfat und Nickelsulfat dagegen erst allmählich gefällt.

Die Einwirkung von Hydroxylamin auf den β-Naphtol-β-carbonsäuremethylester ergab auffallenderweise ein negatives Resultat, obwohl die betreffende Säure nach Schmitt und Burkard ebenfalls eine Orthooxysäure darstellt.

β-Naphtol-β-carbonsäureäther löste sich in der stark alkalischen Hydroxylaminlösung zwar viel rascher auf, als seine beiden Isomeren, fiel indess beim Ansäuern fast unverändert vom Schmelzpunkt 73—76° und ohne eine Spur Stickstoffgehalt zu zeigen, wieder aus.

Auch unter etwas veränderten Bedingungen, z. B. durch vorheriges Lösen des Esters in Natronlauge und nachherigen Zusatz von Hydroxylamin, sowie durch längeres Verweilen in der Hydroxylaminlösung, wurde nie die Bildung einer Hydroxamsäure beobachtet; die gefällten Producte zeigten nur je nach den Umständen einen wechselnden Schmelzpunkt, und bestanden allem Anscheine nach z. Th. aus unverändertem Ester, z. Th. aus β-Naphtol, welches sich aus der freien Säure im Entstehungszustande gebildet haben wird, z. Th. vielleicht auch aus etwas β-Naphtol-β-carbonsäure.

Wahrscheinlich versagt die Hydroxylaminreaction bei diesem Orthooxysäureäther theils wegen seiner relativ grossen Beständigkeit in alkalischer Lösung, (welche durch besonderen Versuch bestätigt wurde), theils wegen des bereits von Schmitt und Burkard hervorgehobenen leichten Zerfalls der Säure in β-Naphtol und Kohlendioxyd.

II. Einwirkung von Hydroxylamin auf Ester der Gruppe des Succinylobernsteinsäureesters.

a) auf Chinonhydrodicarbonsäureäther = Dioxyterephtalsäureäther.

Es braucht kaum wiederholt zu werden, weil es eben eine Angabe v. Baeyer's ist, dass dieser Ester durch freies Hydroxylamin direct nicht angegriffen wird. Alkoholische Lösungen beider Substanzen bleiben neben einander unverändert bestehen; auch in stark alkalischer Lösung erfolgt selbst bei Anwesenheit von Hydroxylamin nur Verseifung und keine Bildung einer stickstoffhaltigen Substanz. Man erhält alsdann aus ziemlich concentrirter Natronlauge nur unter Verseifung das neutrale Natriumsalz, $C_6H_4O_2(COONa)_2$, welches Herrmann bereits beschrieben hat; dasselbe krystallisirte indess hier nicht mit 2 Molekülen, sondern mit 4 Molekülen Wasser und wurde daher, zur Beseitigung von Zweifeln an der Identität, vollständig analysirt.

Ber. für $C_6H_2(OH_2)(COONa)_2 + 4H_2O$		Gefunden
C	30.57	30.15 pCt.
H	3.82	3.95 »
Na	14.65	14.51 »

Auch aus der Mutterlauge dieses Natronsalzes wird durch Ansäuern nur Chinonhydrodicarbonsäure ausgeschieden.

Ganz anders verhält sich dagegen Hydroxylamin bei Vermeidung eines starken Ueberschusses von Alkali. Bringt man zu einer Lösung des Chinonhydrodicarbonsäureesters in Alkali unmittelbar nach der Lösung eine sehr schwach alkalisch gemachte Hydroxylaminchlor-

hydratlösung, so fällt ein Gemisch eines stickstoffhaltigen Körpers und des eben erwähnten Natronsalzes nieder.

Man vermeidet aber die Bildung des Natronsalzes vollständig, wenn man den Ester in der gerade hinreichenden Menge Natronlauge auflöst und alsdann nicht eine alkalische, sondern eine wässerige Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat im Ueberschusse hinzufügt. Es fällt alsdann nach kurzer Zeit die erwähnte gelbe stickstoffhaltige Substanz krystallinisch aus. Aus der Mutterlauge wird durch Ansäuern mit verdünnter Salzsäure noch ein zweiter, ebenfalls gelblicher Körper abgeschieden, welcher aber stickstofffrei ist.

Die Analyse dieser stickstoffhaltigen, schon vollständig reinen Substanz führte zu der Formel: $C_8H_8O_6N_2 + 2H_2O$.

Ber. für $C_8H_8O_6N_2 + 2H_2O$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	36.36	36.16	—	pCt.
H	4.54	4.76	—	»
N	10.60	—	10.62	»

Der Krystallwassergehalt des bei gewöhnlicher Temperatur gefällten und getrockneten, bei 110—115° entwässerten Körpers betrug 13.74 pCt.; die Formel $C_8H_8O_6N_2 + 2H_2O$ erfordert 13.63 pCt.; übrigens wird das Wasser bereits langsam an trockener Luft, rasch über Schwefelsäure abgegeben, indem die durchsichtigen Krystalle verwittern.

Diese Substanz ist somit im Sinne der Gleichung:

$$C_{12}H_{14}O_6 + 2NH_2OH = C_8H_8O_6N_2 + 2C_2H_5OH$$

entstanden, und könnte der empirischen Zusammensetzung nach als das Dioxim der Chinonhydrodicarbonsäure

$$C_6<\frac{H_2}{(NOH)_2}>(COOH)_2,\ H_2$$

aufgefasst werden, welches in willkommener Weise die Tautomerie dieser Substanz bestätigt hätte. In der That glaubten wir anfangs diese Auffassung acceptiren zu sollen, besonders da die vor diesem Abschnitte mitgetheilte Wirkungsweise des Hydroxylamins auf einfachere Oxycarbonsäureäther damals noch nicht bekannt war, sondern erst in Folge dessen studirt wurde. Es musste indess schon an sich auffallen, dass der »Chinonhydrodicarbonsäureäther« nicht als solcher, sondern nur unter gleichzeitiger Verseifung ein »Dioxim« lieferte und als hierauf gefunden wurde, dass fast alle Orthooxycarbonsäureäther unter ganz denselben Bedingungen in Hydroxamsäuren übergehen, unter welchen dieses stickstoffhaltige Product entsteht, so wird wohl auch dieser Aether, welcher je ein Hydroxyl zu je einem Carbäthoxyl

in Orthostellung enthält, analog der Umwandlung des Salicylsäureäthers in Salicylhydroxamsäure, eine Dihydroxamsäure liefern.

Der stickstoffhaltige Körper ist also kein Dioxim, sondern vielmehr Dioxyterephtaldihydroxamsäure, $C_6H_2<\begin{matrix}(OH)_2\\(CO.NHOH)_2\end{matrix}+2H_2O$.

Diese Dihydroxamsäure stellt wohlausgebildete sechsseitige Prismen dar, welche entwässert, sich bei 165° zu bräunen beginnen und bei 260° verkohlen. Sie ist in allen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich; eine wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid zuerst blau-violett, durch einen Ueberschuss desselben dunkelgrün gefärbt. Sie bildet mit vielen Metallsalzen schwerlösliche Salze, die meistens gelblich gefärbt sind; das Silbersalz wird sehr bald reducirt. Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure verwandelt sie sich leicht in Chinonhydrodicarbonsäure; eine Unbeständigkeit gegen Mineralsäuren, welche bekanntlich für alle Hydroxamsäuren charakteristisch ist. Aus alkalischen Lösungen wird sie dagegen durch Salzsäure unverändert wieder ausgefällt. Hierdurch, sowie durch die leichte Abstossung der 2. Mol. Wasser wird der Körper entschieden als eine Hydroxamsäure, und nicht etwa als das Hydroxylaminsalz der Dioxyterephtalsäure charakterisirt.

In der alkalischen Mutterlauge dieser Dihydroxamsäure ist, wie schon angegeben, noch ein zweiter und zwar stickstofffreier Körper enthalten. Derselbe ist durch Salzsäure fällbar und enthält der Analyse gemäss 4 Wasserstoffatome mehr als die dem Ester entsprechende Säure, und 2 Wasserstoffatome mehr als die Succinylobernsteinsäure; er ist also:

Tetrahydrodioxyterephtalsäure,

$$C_8H_{10}O_6 = C_6H_2\begin{matrix}(OH)_2\\(COOH)_2\end{matrix}, H_4.$$

Ber. für $C_8H_{10}O_6$		Gefunden
C	47.52	47.12 pCt.
H	4.95	4.90 »

Diese Säure stellt zu Büscheln vereinigte, gelbbraune Prismen dar, die in kaltem Wasser schwer löslich sind, leichter in warmem und ungemein leicht in Alkohol und Aether. Gegen 179° beginnt sie sich zu zersetzen, schmilzt aber erst unter vollständiger Verkohlung bei 189—191°. Die wässrige Lösung wird mit Eisenchlorid braun gefärbt. Sie giebt mit den meisten Schwermetallsalzen schon in neutraler Lösung, mit den Erdalkalisalzen erst bei Ueberschuss von Ammoniak weisse krystallinische Fällungen. Die Salze entsprechen im Allgemeinen der Formel $C_6H_2(OH)_2(COOMe)_2, H_4$.

Das Ammonsalz, $C_6H_2(OH)_2(COONH_4)_2, H_4$,

durch Verdunsten der ammoniakalischen Lösung über Schwefelsäure erhalten, krystallisirt in Nadeln und ist das einzige Salz, welches eine schwach gelbliche Farbe besitzt.

	Berechnet	Gefunden
N	11.86	12.11 pCt.

Das Baryumsalz, $C_6H_2(OH)_2<^{COO}_{COO}>Ba, H_4$,

aus überschüssig ammoniakalischer Lösung der Säure durch Chlorbaryum gefällt, bildet ein weisses, mikrokrystallinisches, wasserfreies Pulver.

Die Verbrennung ergab zwar keine sonderlich guten Resultate, schliesst jedoch eine andere Formel trotzdem entschieden aus.

Ber. für $C_8H_8O_6Ba$		Gefunden
C	28.48	26.30 pCt.
H	2.37	1.98 »
Ba	40.65	39.76 »

Merkwürdig und abnorm zusammengesetzt ist dagegen

das Silbersalz, $C_6H_2(OAg)_2(COOAg)_2, H_4 + 2H_2O$.

Dasselbe wird durch Doppelzersetzung zwischen Ammoniaksalz und Silbernitrat als weisse, krystallinische Fällung erhalten, und lässt sich durch Umkrystallisiren aus Wasser leicht in langen farblosen Nadeln erhalten.

0.1191 g Substanz gaben 0.0586 g Kohlensäure, 0.0177 g Wasser und 0.0767 g Silber.

Oder in Procenten:

Ber. f. $C_8H_6O_6Ag_4 + 2H_2O$		Gefunden
C	14.41	13.49 pCt.
H	1.50	1.65 »
Ag	64.86	64.40 »

Die abnorme Zusammensetzung dieses Silbersalzes liess den Verdacht rege werden, es könnte dasselbe vielleicht nur die halb so grosse Formel besitzen und nichts anderes als bernsteinsaures Silber darstellen. Allein abgesehen davon, das Silbersuccinat, zum Vergleich bereitet, unter denselben Umständen stets amorph war, erhält man aus diesem Silbersalz durch Salzsäure wieder die ursprüngliche gelbe Säure zurück.

Der Ester dieser Tetrahydro-Säure ist jedenfalls der von Hantzsch und Zeckendorf aus dem Hydrate des Chinonhydrocarbonsäureesters durch Hydroxylamin erhaltene »Hydrochinontetrahydrodicarbonsäure-

äther« [1]) vom Schmelzpunkt 128°. Dagegen ist diese Tetrahydrodioxyterephtalsäure $C_8H_{10}O_6$ sicher nur isomer mit derjenigen Säure, welche Herrmann als Zersetzungsproduct des Succinylobernsteinsäureäthers in alkalischer Lösung bei Abschluss der Luft erhielt [2]). — Diese letztere krystallisirt in farblosen glänzenden Blättchen oder in rhombischen Tafeln vom Schmelzpunkt 139° und wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt, — zeigt also ein ganz anderes Verhalten.

Im Anschluss an die Einwirkung von Hydroxylamin auf »Chinonhydrodicarbonsäureäther« in alkalischer Lösung wurde noch diejenige auf dessen Dichlorsubstitutionsprodukt, den Dichlorhydrochinondicarbonsäureäther [3]) untersucht, allein unter allen Umständen gänzlich ohne Resultat. Wahrscheinlich hängt dieses negative Ergebniss mit der viel schwierigeren Verseifbarkeit des chlorirten Esters zusammen, welcher durch Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert wird.

b) Die Einwirkung von Hydroxylamin auf Succinylobernsteinsäureäther

ist, wie erwähnt, durch v. Baeyer zwar bereits nachgewiesen, indess nur in alkalifreier Lösung vorgenommen worden; hiernach verwandelt freies Hydroxylamin den in Alkohol suspendirten Ester in eine farblose, krystallinische Substanz, deren Stickstoffgehalt nur qualitativ nachgewiesen wurde.

Nach dem Vorangehenden musste hier zunächst die Einwirkung von Hydroxylamin in wässerig alkalischer Lösung besonders interessiren.

Succinylobernsteinsäureäther [4]), in sehr verdünnter Natronlauge gelöst und mit alkalischem Hydroxylamin versetzt, wird bei Luftabschluss ½—1 Stunde stehen gelassen. Alsdann fällt durch Salzsäure fast die Gesammtmenge als ein stickstoffhaltiges Product nieder,

---

[1]) Diese Berichte XX, 2801.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 211, 325.

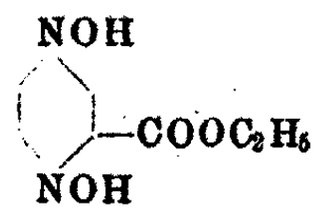
[3]) Diese Berichte XX, 1313.

[4]) Die Ausbeute an Succinylobernsteinsäureäther hängt nach meiner Erfahrung auch wesentlich von der Schnelligkeit der Reaction des fein zertheilten Natriums auf den Bernsteinsäureäther und diese wieder von der Menge des zum Einleiten der Reaction zugesetzten Alkohols ab. So z. B. wurden aus 100 g Aethylsuccinat und 27 g Natrium, nachdem statt 3—4 Tropfen Alkohol etwa die doppelte bis dreifache Menge zugesetzt worden war, unter anfänglich sehr starker, durch gute Kühlung zu mässigender Reaction bereits nach 10tägiger Einwirkung 65—70 g roher, aber bereits fast reiner und farbloser, nicht röthlicher Succinylobernsteinsäureester vom Schmelzpunkt 125—126° gewonnen, also 92 pCt. der theoretisch berechneten Ausbeute.

welches bei unvorsichtigem Säurezusatz braun bis schwarz, bei guter Kühlung aber hellgelb erhalten wird, und durch Lösen in Alkohol und Verdunsten im Vacuum über Schwefelsäure in gelblich-bräunliche Blättchen übergeht, dagegen aus heissem Wasser in fast farblosen dünnen Prismen krystallisirt.

Dasselbe beginnt bei 160° sich zu zersetzen und verkohlt bei höherer Temperatur plötzlich unter lebhafter Verpuffung. Wegen dieser letzteren Eigenschaft musste die Analyse im Bajonettrohr und sehr vorsichtig ausgeführt werden.

Hierbei erwies es sich durch mehrere Bestimmungen, dass allerdings ein Dioxim vorlag; dasselbe ist indess nicht das erwartete normale Dioxim des Succinylobernsteinsäureäthers, sondern enthält auffallender Weise nur noch eine Carbäthoxylgruppe und 4 Wasserstoffatome weniger und ist somit zu bezeichnen als

Chinondioximcarbonsäureäther, 

	Berechnet für $C_9H_{10}O_4N_2$	Gefunden I.	II.	III.	
C	51.43	51.04	51.18	—	pCt.
H	4.76	4.42	4.91	—	»
N	13.33	—	—	13.70	»

Das Hydroxylamin musste also hier, abgesehen von der Abspaltung einer Carbäthoxylgruppe, welche ihr Analogon findet in der Bildung von »Succinylopropionsäureäther« aus Succinylobernsteinsäureäther[1]), zugleich die 4 Wasserstoffatome aboxydirt haben, ganz ähnlich, wie es nach Nietzki und Kehrmann[2]) auch aus Hydrochinon Chinondioxim, nach Nietzki und Benckiser[3]) aus Krokonsäure das Pentoxim der Leukonsäure und nach E. v. Meyer[4]) aus Anthranol Anthrachinon erzeugt.

Das abnorme Verhalten des Succinylobernsteinsäureäthers gegen Hydroxylamin in alkalischer Lösung musste es auch zweifelhaft erscheinen lassen, ob das durch Hydroxylamin bei Abwesenheit von Alkali nach v. Baeyer erhaltene Produkt das wirkliche Dioxim des Succinylobernsteinsäureäthers, oder nicht vielmehr das des Chinoncarbonsäureäthers darstelle. Diese letztere Vermuthung ist in der That richtig; der aus freiem Hydroxylamin und Succinylobernstein-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 211, 323.
[2]) Diese Berichte XX, 613.
[3]) Diese Berichte XIX, 305.
[4]) Journ. f. prakt. Chem. 29, 494.

säureäther, indess nur in ungenügender Ausbeute entstehende Körper besitzt gereinigt den Schmelzpunkt und alle übrigen Eigenschaften des Chinondioximcarbonsäureäthers.

Somit liefert also der Succinylobernsteinsäureäther überhaupt gar kein direkt von ihm ableitbares Oxim, und die ketonartige Natur dieses Esters wäre durch das Eintreten der Hydroxylaminreaction nicht bewiesen, wenn sie nicht durch die Existenz eines normalen Phenylhydrazons gestützt würde.

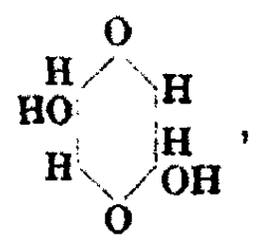
Zürich. Laboratorium des Hrn. Prof. A. Hantzsch.

---

255. M. Böniger: Zur Kenntniss des Dioxychinondicarbonsäureäthers und dessen Hydroderivates.

(Eingegangen am 4. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Durch Oxydation des Chinonhydrodicarbonsäureäthers (= Dioxyterephtalsäureäthers) hat K. Löwy[1]) den Dioxychinondicarbonsäureäther, durch Reduction des letzteren ein Dihydroderivat, den Dioxychinondihydrodicarbonsäureäther (= Tetraoxyterephtalsäureäther) dargestellt und aus ersterem durch Verseifung das *p*-Dioxychinon erhalten. Auch der letztere, wasserstoffreichere Ester verhielt sich ähnlich; er wurde durch wässeriges Alkali, obgleich nur schwierig, in eine vom Ausgangskörper verschiedene Substanz verwandelt, welche der Analyse zufolge als das symmetrische Tetraoxybenzol angesprochen wurde. Auffallender Weise war dasselbe gelb gefärbt, weshalb dann A. Hantzsch und F. Herrmann[2]) den gelbgefärbten Körper als ein dem für farblos zu erachtenden Tetraoxybenzol desmotropes Dioxychinondihydrür,



ansahen. In jüngster Zeit haben nun R. Nietzki und Friedrich Schmidt[3]), ausgehend vom Diamidoresorcin Typke's, ebenfalls ein Dioxychinon und durch Reduction desselben ein Tetraoxybenzol dar-

---

[1]) Diese Berichte XIX, 2385.
[2]) Diese Berichte XX, 2801.
[3]) Diese Berichte XXI, 2374.

gestellt, welchen Verbindungen zufolge der glatten Ueberführbarkeit des Dioxychinons in Nitranilsäure unzweifelhaft die symmetrische Constitution zukommen musste. Trotz der hiernach zu erwartenden Identität erwies sich aber das von Nietzki und Schmidt dargestellte Tetraoxybenzol vom Löwy'schen Präparat absolut verschieden: es besass einen anderen Schmelzpunkt und es fehlte ihm gerade das charakteristische Merkmal des letzteren, nämlich die Körperfarbe. Da eine Ueberführung der beiden Modificationen in einander nicht zu erzielen war, so mussten beide desmotropen Zustände als stabil bezeichnet werden, was allerdings mit den bis anhin gemachten Erfahrungen, sowie mit der Definition der »Desmotropie« in Widerspruch stand.

Eine nähere Untersuchung dieses farbigen von Löwy nur wenig charakterisirten angeblichen »Tetraoxybenzols« war daher in mehrfacher Beziehung wünschenswerth. Die Substanz wurde genau nach der Vorschrift von Löwy dargestellt. Dioxychinondihydrodicarbonsäureäther wird nämlich in verdünnter Natronlauge aufgelöst, die Lösung ca. 24 Stunden stehen gelassen, eventuell gebildetes neutrales Salz abfiltrirt und in das Filtrat vorsichtig und unter Kühlung concentrirte Schwefelsäure eingetragen. Die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol erhaltenen gelben Nädelchen schmolzen zwischen 148 und 149°. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol konnte der Schmelzpunkt bis auf 151° erhöht werden. Im Uebrigen zeigte der Körper alle von Löwy angegebenen Eigenschaften.

Dieses farbige Product sollte nun zuerst der Einwirkung von Chlor ausgesetzt werden: es wurde nämlich erwartet, dass, wie der gelbe Chinonhydrodicarbonsäureäther durch Chlor in farblosen Dichlorhydrochinondicarbonsäureäther übergeführt wird, auch dieses farbige »Dioxychinondihydrür« in ungefärbtes Dichlortetraoxybenzol verwandelt werden würde.

Das gereinigte, übrigens auch nur in sehr geringer Menge erhaltene Product wurde in fein pulverisirtem Zustande in Wasser suspendirt. Beim Einleiten von Chlor wurde die überstehende rothe Lösung schon nach kurzer Zeit entfärbt und schliesslich bei fleissigem Umschütteln die ganze Menge in eine grünlich-weisse Masse verwandelt. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhielt man einen schwach grün gefärbten Körper in Form schöner, glänzender Prismen, welche bei 93° schmolzen. Derselbe war in Wasser nicht, in kaltem Alkohol und Aether schwer, in heissem Alkohol dagegen leicht löslich und mit Wasserdämpfen wenig flüchtig. Von dem von Levy und Jedlicka[1]) aus Chloranilsäure erhaltenen Tetrachlordiacetyl, $CHCl_2 . CO . CO . CHCl_2$, welches ja durch Spaltung des Benzolringes aus symmetrischem Tetraoxybenzol vielleicht entstehen könnte, unterschied er sich, abge-

[1]) Diese Berichte XXI, 318.

sehen von dem um 10° höher liegenden Schmelzpunkt, durch den absoluten Mangel jedes stechenden Geruchs.

Die Analyse führte auf die einfachste Formel $C_5H_5Cl_2O_3$.

	Ber. für $C_5H_5Cl_2O_3$	Gefunden I.	II.	III.	Ber. für $C_6Cl_2(OH)_4$
C	32.60	32.41	—	—	34.12 pCt.
H	2.70	2.90	—	—	1.89 »
Cl	38.58	—	38.46	38.59	33.65 »

Die Substanz war also keinesfalls *p*-Dichlortetraoxybenzol. Dagegen stimmt die Analyse und das ganze Verhalten in allen Einzelheiten auf einen zuerst von Löwy[1]) durch Einwirkung von Chlor auf Dioxychinondicarbonsäureäther erhaltenen Körper, welcher später von Zeckendorf[2]) als Tetrachlordiketoadipinsäureäther, $C_{10}H_{10}Cl_4O_6$, erkannt wurde. Auch das von mir erhaltene Product spaltete sich, in kaltem, absolutem Alkohol gelöst, bei vorsichtigem Zusatz von alkoholischem Ammoniak in Dichloracetamid und das in Alkohol und Wasser unlösliche, unschmelzbare Oxamid, besass also unzweifelhaft die Constitutionsformel $COOC_2H_5 . CCl_2 . CO . CO . CCl_2 . COOC_2H_5$.

War dadurch bereits entschieden, dass der Ausgangskörper unmöglich Tetraoxybenzol sein konnte, weil er unbedingt Carboxäthylgruppen enthalten musste, so hat sich bei näherer Untersuchung der durch diese Resultate schon geweckte Verdacht bestätigt: Das angebliche Tetraoxybenzol Löwy's ist nichts anderes als regenerirter Dioxychinondicarbonsäureäther. Die Rückbildung des letzteren kann bei der Reinheit des angewandten Dioxychinondihydrodicarbonsäureäthers bloss dadurch erklärt werden, dass derselbe genau wie das von mir dargestellte analoge Ammoniakderivat, der Diamidochinondihydrodicarbonsäureäther[3]), bereits unter Einwirkung von Luftsauerstoff sich in alkalischer Lösung oxydirt zu der um zwei Wasserstoffatome ärmeren Muttersubstanz.

Da Tetraoxybenzol, $C_6H_6O_4$, und Dioxychinondicarbonsäureäther, $C_{12}H_{12}O_8$, gleiche procentische Zusammensetzung haben, so wurde der Irrthum durch die natürlich auch auf das erwartete Tetraoxybenzol gut stimmende Elementaranalyse unglücklicherweise sehr begünstigt. Abgesehen von der kleinen Differenz im Schmelzpunkt der beiden Körper, zeigen dieselben auch schon nach Löwy's Angaben hinsichtlich der Calcium-, Baryum-, Silber-, Zink-, Quecksilbersalze, sowie in den Magnesiumbestimmungen der betreffenden Magnesiumsalze vollkommene Uebereinstimmung. Die nach Löwy für das Tetraoxybenzol besonders charakteristische intensiv rothe, aber bald wieder

[1]) Diese Berichte XIX, 2385.
[2]) Diese Berichte XX, 1308.
[3]) Diese Berichte XXI, 1762.

verschwindende Fällung mit Zinnsalzen entsteht, wie ich constatirt habe, auch beim Dioxychinondicarbonsäureäther, sofern man nur wenig Zinnsalzlösung zugiebt; anderenfalls wird die Fällung gelb.

Selbstverständlich erwies sich auch das aus dem vermeintlichen Tetraoxybenzol durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid erhaltene Acetylderivat mit dem aus Dioxychinondicarbonsäureäther gewonnenen Einwirkungsproduct als vollkommen identisch. Beide Substanzen lösen sich in Essigsäureanhydrid mit gelbrother Farbe. Diese Lösung wird beim Kochen binnen wenig Sekunden hellgelb und scheidet beim Erkalten das noch nicht bekannte

Diacetat des Dioxychinondicarbonsäureäthers,

$$C_6<^{O_2}_{(OCOCH_3)_2}(COOC_2H_5)_2,$$

als dicken Krystallbrei ab; dasselbe krystallisirt aus Eisessig in ganz schwach gelb gefärbten Nädelchen, die nicht sehr scharf und unter Zersetzung bei 174° schmelzen. Es ist in kaltem Wasser unlöslich, wird aber beim Erwärmen unter Wasser ziemlich rasch geröthet, indem es sich in Essigsäure und Dioxychinondicarbonsäureäther zersetzt.

Die durch Verseifung mit Alkali und nachherige Destillation mit Phosphorsäure ausgeführte Bestimmung der Acetylgruppen ergab:

	Ber. für 2 Mol. Essigsäure	Gefunden
Essigsäure	32.60	32.10 pCt.

Dass der Dioxychinonhydrodicarbonsäureäther, wie aus den hier mitgetheilten Thatsachen folgen muss, sich in alkalischer Lösung schon durch atmosphärischen Sauerstoff zu Dioxychinonester oxydirt, sich also nicht als solcher verseift, wird auch dadurch bewiesen, dass Verseifungsversuche, welche unter Luftabschluss mit Normalalkali bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt wurden, vollständig erfolglos waren. Wie lange man die Lösung auch stehen liess, beim Ansäuern schied sich weder »Tetraoxyterephtalsäure«, noch »Tetraoxybenzol«, sondern stets der Ausgangskörper wieder aus. Beim Erhitzen färbte sich die Lösung allmählich dunkler und schied ein voluminöses Natriumsalz, das von Löwy beschriebene, abnorme, basische Natriumsalz der Dioxychinondicarbonsäure ab.

Auch das von Löwy beschriebene »basische Salz der Tetraoxyterephtalsäure« gehört jedenfalls der Dioxychinondicarbonsäure an, um so mehr, als sich auch nach Beschreibung und Natriumbestimmungen die beiden Salze vollkommen decken.

Das »neutrale Natriumsalz der Tetraoxyterephtalsäure«, für welches sich kein Analogon bei der Muttersubstanz findet, ist nachweislich nicht einheitlicher Natur, sondern enthält neben dem Natriumsalz des Dioxychinondihydrodicarbonsäureäthers auch noch das Natriumsalz des Dioxychinondicarbonsäureäthers. Es lässt sich also aus Tetraoxytere-

phtalsäureäther überhaupt kein Tetraoxybenzol gewinnen, weil erstens der Ester in der Kälte bei Luftabschluss nicht verseifbar ist, weil er zweitens bei Luftzutritt sich oxydirt und weil er drittens mit kochendem Alkali vollständig zerstört wird, eine Eigenschaft, die Nietzki und Schmidt auch beim Tetraoxybenzol beobachtet haben.

Nach diesen Ergebnissen war auch eine genaue Vergleichung der auf verschiedenem Wege erhaltenen *p*-Dioxychinone erwünscht. Dabei ist es mir gelungen, die Identität des durch Verseifung von Dioxychinondicarbonsäureäther erhaltenen Loewy'schen Dioxychinons mit dem inzwischen von Nietzki und Schmidt aus Diamidoresorcin dargestellten Präparat mit aller Schärfe nachzuweisen.

Da sich nach den Angaben von Nietzki und Schmidt auch Dioxychinon beim Kochen in wässeriger Lösung zersetzt, so wurde bei der nach Loewy ausgeführten Zersetzung des basischen Natriumsalzes mit mässig concentrirter Schwefelsäure nicht mehr zum Kochen, sondern nur noch so lange auf 70—80° erhitzt, bis alles Salz in Lösung gegangen war. Schon nach kurzer Zeit schieden sich aus der dunkelbraunen Flüssigkeit schwarzbraune, zu Drusen vereinigte Krystalle ab, die wegen bald eintretender Zersetzung der Mutterlaugen sogleich abfiltrirt wurden. Das so erhaltene, jedenfalls noch unreine Product, begann wie der vergleichsweise daneben untersuchte Körper von Nietzki und Schmidt von ca. 185° an unter Schwarzfärbung zu sublimiren, löste sich in Alkalien mit rother Farbe und wurde durch Säuren als dunkelgelbes, mikrokrystallinisches Pulver wieder gefällt. Dagegen liessen sich die aus der alkalischen Lösung nach Nietzki und Schmidt beim Ansäuern ausfallenden, charakteristischen, an den Rändern gezackten Nadeln erst erhalten, nachdem die aus Dioxychinondicarbonsäureäther erhaltene Substanz durch Sublimation gereinigt worden war. Alsdann erwiesen sich auch die Baryum- und Silbersalze, sowie die letzteren in ihrem Verhalten gegenüber Methyljodid vollkommen gleichartig.

Endlich lieferte natürlich auch das Loewy'sche Dioxychinon durch Behandlung mit saurer Zinnchlorürlösung Tetraoxybenzol, das umkrystallisirt bei ca. 210° schmolz. Es ist also bestätigt worden, dass aus Dioxychinondicarbonsäureäther wirklich *p*-Dioxychinon entsteht, freilich in viel schlechterer Ausbeute und in unreinerem Zustande als nach dem Nietzki'schen Verfahren.

Nachdem einmal die leichte Abstossung der zwei Wasserstoffatome des Hydroesters bekannt geworden war, so musste auch das von Zeckendorf[1]) durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf eine ammoniakalische Lösung von Dioxychinonhydrodicarbonsäureäther erhaltene »Dioxim«, welches bereits mit dem analog dar-

[1]) Diese Berichte XX, 2796.

gestellten Derivat des Dioxychinondicarbonsäureäthers die grösste Aehnlichkeit zeigte, verdächtig erscheinen, und das um so mehr, als auch nach Jeanrenaud [1]) die Reaction zwischen alkalischem Hydroxylamin und Succinylobernsteinsäureäther gar nicht das normale Dioxim, sondern unter Abspaltung einer Carboxäthylgruppe und Entfernung von vier Wasserstoffatomen Chinondioximcarbonsäureäther liefert. Ferner war aber auch zweifelhaft, ob die Einwirkungsproducte von Hydroxylamin auf die beiden Ester überhaupt Oxime und nicht etwa Oxyammoniumsalze darstellten. Denn erstens liefert, wie unten besprochen werden wird, der Dioxychinondicarbonsäureäther mit Phenylhydrazin zuerst ein echtes Salz und dann erst ein Pyrazolon und zweitens hat auch Hr. J. H. Nef [2]) aus Nitranilsäure kürzlich ein Oxyammoniumsalz erhalten und sich deshalb auch über die Constitution unserer Verbindungen bereits in demselben Sinne ausgesprochen. In der That hat nun auch nachgewiesen werden können,

1) dass Dioxychinondicarbonsäureäther und Dioxychinonhydrodicarbonsäureäther mit Hydroxylamin ein und dasselbe Reactionsproduct liefern,

2) dass in demselben kein Dioxim, sondern das Oxyammoniumsalz des Dioxychinondicarbonsäureäthers vorliegt.

Erstens schmelzen die Einwirkungsproducte von salzsaurem Hydroxylamin auf die ammoniakalische Lösung beider Ester nach mehrmaliger Reinigung — durch erneute Fällung mit salzsaurem Hydroxylamin aus ammoniakalischer Lösung — gleichzeitig unter Zersetzung und starkem Aufschäumen bei 170°. Auch die Silbersalze beider Producte verhalten sich vollkommen gleich, indem sich beide nach einiger Zeit braun färben, so dass also die früher beobachtete Grünfärbung des Silbersalzes des Hydroesters auf geringe Verunreinigung zurückgeführt werden muss.

Werden zweitens die beiden stickstoffhaltigen Körper wieder in Ammoniak gelöst und die gelben Lösungen mit Salzsäure angesäuert, so fallen nicht, wie man erwarten sollte, die »Dioxime« wieder aus, sondern es tritt bloss Farbenumschlag der Lösung in rothgelb ein und erst nach längerer Zeit krystallisiren aus den sich vollkommen gleich verhaltenden Lösungen gelbe Nädelchen, die zufolge ihrer Löslichkeit in Chloroform leicht ausgeschüttelt und umkrystallisirt werden können. Die auf diese Weise aus Dioxychinon- und aus Dioxychinonhydroäther gewonnenen Producte sind stickstofffrei, schmelzen beide bei 149—150° und sind auch mit Rücksicht auf ihre übrigen Eigenschaften nichts anderes als Dioxychinondicarbonsäureäther.

---

[1]) Vorstehende Mittheilung.

[2]) Americ. chem. Journ. 11, S. 21.

Ebenso wie durch diese leichte Zersetzlichkeit durch kalte Säuren, wird die Constitution des mit Hydroxylamin entstehenden Reactionsproductes als Oxyammoniumverbindung auch durch die Analyse bewiesen:

	Berechnet für $C_6(OH)_2(NOH)_2(COOC_2H_5)_2$	Berechnet für $C_6O_2(ONH_3O)_2(COOC_2H_5)_2$	Gefunden
C	45.86	41.14	41.48 pCt.
H	4.46	5.14	5.20 »

Hydroxylamin wirkt also auf den Hydroester entsprechend der Oxydationsfähigkeit und der weniger sauren Natur desselben erst ein, nachdem er in Dioxychinondicarbonsäureäther übergegangen ist und liefert alsdann, wie auch mit diesem letzteren Ester kein Dioxim, sondern ein Hydroxylaminsalz.

Da nun nach den Untersuchungen von Knorr[1]) bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Succinylobernsteinsäureäther, der ja nach Jeanrenaud mit Hydroxylamin auch nicht glatt reagirt, in normaler Weise eine Reihe stickstoffhaltiger echter Derivate des Succinylobernsteinsäureäthers gebildet werden, so lag es nahe, diese für den Chinontypus beweiskräftige Reaction auch in ihrer Anwendung auf den Dioxychinonhydrodicarbonsäureäther und dabei natürlich vergleichsweise auch auf den ursprünglichen Dioxychinondicarbonsäureäther zu studiren. Auch dabei ergab sich die

Identität der Reactionsproducte des Phenylhydrazins auf Dioxychinondicarbonsäureäther und Dioxychinonhydrodicarbonsäureäther.

Dieselben sind ziemlich mannigfaltig, leiten sich aber sammt und sonders ab vom Dioxychinondicarbonsäureäther, so dass also der hydrirte Ester auch durch das Hydrazin, wie durch das Hydroxylamin zuerst zu jenem oxydirt wird.

Setzt man zu einer kalten alkoholischen Lösung von Dioxychinondicarbonsäureäther Phenylhydrazin in grossem Ueberschuss, so entsteht beim Umschütteln sofort eine kräftige Fällung eines goldgelben, mikrokrystallinischen Pulvers. Abfiltrirt und mit Alkohol gewaschen, schmilzt dasselbe bei 134° zu einer intensiv rothen Flüssigkeit, ist in Wasser nicht, in kaltem Alkohol und Aether schwer löslich, kann aber aus siedendem Alkohol umkrystallisirt und in Form kleiner, verfilzter Nädelchen erhalten werden. Nach Analyse und Eigenschaften ist dasselbe kein Hydrazon, sondern das

Phenylhydrazinsalz des Dioxychinondicarbonsäureäthers,

$$C_6\begin{matrix}O_2\\(COOC_2H_5)_2\\(ON_2H_4C_6H_5)_2\end{matrix}.$$

[1]) Diese Berichte XVII, 551, 2053.

Ber. für $C_{24}H_{28}N_4O_6$		Gefunden I.	II.	
C	57.60	57.58	—	pCt.
H	5.60	5.76	—	»
N	11.20	—	11.35	»

Als Phenylhydrazinsalz wird es schon durch verdünnte Natriumcarbonatlösung unter Bildung einer gelben Lösung zersetzt, aus welcher mit Aether Phenylhydrazin extrahirt und durch die in wässeriger Lösung massenhaft entstehende Bildung des Benzaldehydhydrazons sicher nachgewiesen werden kann.

Dioxychinonhydrodicarbonsäureäther und Phenylhydrazin

wirken in der Kälte gar nicht aufeinander ein; es bildet sich entsprechend der viel schwächer sauren Natur des »Tetroxyterephtalsäureäthers« keine salzartige Verbindung mit dem Hydrazin.

Kocht man dagegen die alkoholische Lösung des Reactionsgemisches etwa eine Stunde am Rückflusskühler, so scheidet sich nach dem Erkalten das eben beschriebene, dem Dioxychinondicarbonsäureäther angehörige Phenylhydrazinsalz vom Schmelzpunkt 134° aus. Da nach dieser Beobachtung der Dioxychinonhydrodicarbonsäureäther, ehe er überhaupt mit Phenylhydrazin in Reaction tritt, in Dioxychinondicarbonsäureäther übergeht, so lässt sich leicht begreifen, dass auch die weiter zu beschreibenden, nur in der Wärme entstehenden Einwirkungsproducte sich alle vom Dioxychinondicarbonsäureäther ableiten.

Erwärmt man das auf Zusatz von überschüssigem Phenylhydrazin zu einer alkoholischen Lösung von Dioxychinondicarbonsäureäther entstehende Phenylhydrazinsalz mit der Mutterlauge etwa zwei bis drei Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade, so löst sich der grösste Theil desselben nach und nach unter intensiver Rothfärbung. Bei dem hydrirten Ester ist diese an der Farbenänderung leicht zu verfolgende Reaction erst nach etwa sechsstündigem Kochen vollendet. Beim Erkalten scheiden sich hier wie dort aus der rothen Flüssigkeit stets kleine Mengen eines Nebenproductes ab, welches sich zufolge seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol und Aether leicht entfernen lässt, und seiner eigenartigen Zusammensetzung wegen erst zuletzt besprochen werden soll.

Aus dem etwa mit dem zwanzigfachen Volumen Wasser verdünnten, nunmehr fluorescirenden rothen Filtrate wird durch Essigsäure ein rothbrauner Körper in grosser Menge flockig gefällt, welcher abfiltrirt und ausgewaschen, zur Reinigung in Alkohol gelöst und in eben beschriebener Weise nochmals abgeschieden wurde. Er

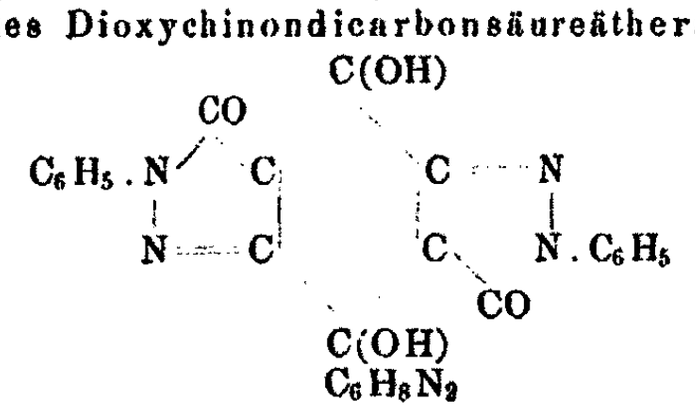
stellt alsdann ein carminrothes, in Wasser vollkommen unlösliches Pulver dar, das sich aber in Alkohol, Aether und Benzol leicht und mit intensiv rother Farbe löst. Charakteristisch ist auch die ebenfalls roth gefärbte, aber etwas blaustichige Lösung in concentrirter Schwefelsäure.

Die aus beiden Estern erhaltenen Producte verhalten sich auch beim Erhitzen vollkommen gleich: sie zersetzen sich zwischen 130 und 140° unter Schwarzfärbung und schäumen von 170° an stark auf. So ergaben auch die mit Material von verschiedener Darstellung ausgeführten Analysen gleiche Resultate; dieselben konnten nur mit der Formel $C_{26}H_{20}N_6O_4$ in Einklang gebracht werden.

	Ber. für $C_{26}H_{20}N_6O_4$	Gefunden I.	II.	III.	
C	65.00	64.50	64.68	—	pCt.
H	4.17	4.62	4.36	—	»
N	17.50	—	—	17.33	»

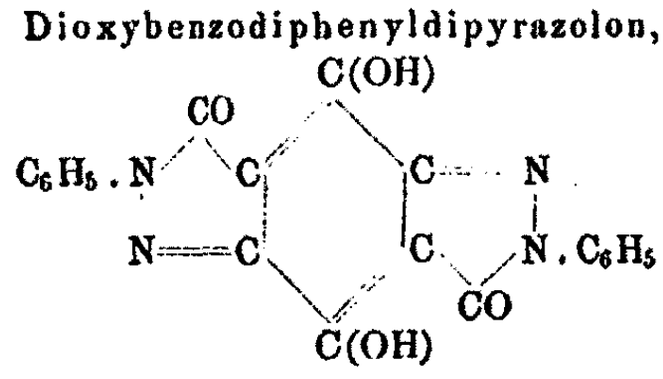
Der Körper ist das

Phenylhydrazinsalz eines pyrazolonartigen Derivats des Dioxychinondicarbonsäureäthers,



und verhält sich auch dieser Auffassung gemäss; denn bei der Behandlung mit Mineralsäuren spaltet er Phenylhydrazin ab und geht über in das freie Pyrazolon, welches gewissermaassen das normale Reactionsproduct zwischen dem Hydrazin und dem Dioxychinondicarbonsäureäther darstellt und bezeichnet werden könnte als

Dioxybenzodiphenyldipyrazolon,



Kocht man nämlich die alkoholische Lösung des letzt besprochenen Phenylhydrazinsalzes mit concentrirter Salzsäure, so fällt durch Verdünnen mit Wasser das Pyrazolon als ein äusserlich vom

Ausgangsmaterial kaum zu unterscheidendes Product nieder; es stellt nach dem Abpressen ein rothbraun gefärbtes Pulver dar, das zum Unterschied von seinem Phenylhydrazinsalz sich bereits von 125° an zersetzt, bei 150° unscharf schmilzt und von 155° an aufschäumt, auch etwas schwerer von Aether und Alkohol gelöst wird. Die Analyse des freien Pyrazolons erwies am deutlichsten die Verschiedenheit beider Substanzen:

Ber. für $C_{20}H_{12}N_4O_4$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	64.52	64.26	—	pCt.
H	3.23	3.67	—	»
N	15.05	—	15.30	»

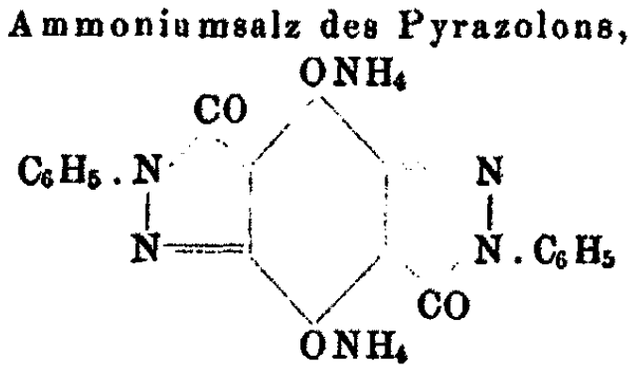
Auch war, in Uebereinstimmung mit der Bildung des freien Pyrazolons aus dem Hydrazinsalz, in dem gelb gefärbten Filtrate salzsaures Phenylhydrazin enthalten; nachdem der sauren Lösung die letzten Spuren des Pyrazolons durch Ausschütteln mit Aether entzogen worden waren, wurde alkalisch gemacht und in dem nunmehrigen ätherischen Extract Phenylhydrazin ganz deutlich nachgewiesen.

Zum Schlusse muss noch des oben erwähnten, in Alkohol und Aether schwer löslichen Nebenproductes gedacht werden, welches bei der Pyrazolonbildung stets in kleinen Mengen auftritt und zuerst ausfällt. Man erhält dasselbe in Gestalt eines ockerfarbigen Pulvers, welches sich erst über 220° unter Abgabe eines morgenrothen Dampfes zersetzt und in Wasser und siedendem Alkohol ziemlich leicht löslich ist. Wiederholte Analysen der exsiccatortrockenem Substanz führten zur Formel $C_{20}H_{18}N_6O_4$.

Ber. für $C_{20}H_{18}N_6O_4$		Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.	
C	59.11	59.16	58.80	—	pCt.
H	4.43	4.97	4.85	—	»
N	20.69	—	—	20.39	»

Dieselbe ist ähnlich dem obigen Phenylhydrazinsalz ein

Ammoniumsalz des Pyrazolons,



Hierfür spricht in erster Linie die Thatsache, dass der betreffende Körper beim Erwärmen mit Alkalien deutlich Ammoniak entwickelt, was das Pyrazolon und sein Phenylhydrazinsalz, wie ich vergleichsweise

constatirt habe, nicht thun. Zweitens wird aus seiner wässrigen Lösung durch Mineralsäuren das Pyrazolon in den charakteristischen braunrothen Flocken ausgefällt und endlich kann umgekehrt das gelbe Ammonsalz aus der alkoholischen Lösung des Pyrazolons durch andauerndes Kochen mit wenig Ammoniak erhalten werden.

Dieses Ammonsalz entsteht aus Dioxychinonhydrodicarbonsäureäther immer in etwas grösserer Menge als aus Dioxychinondicarbonsäureäther, wohl deshalb, weil bei der längern Reactionsdauer des Hydroäthers und seiner reducirenden Wirkung die theilweise Zersetzung des Phenylhydrazins begünstigt wird; denn natürlich kann das Auftreten des Ammonsalzes nur in diesem Sinne erklärt werden.

Es ist also durch diese Arbeit erwiesen, dass der hydrirte Dioxychinondicarbonsäureäther — mit Ausnahme seines Verhaltens gegen Essigsäureanhydrid — im Uebrigen entweder gar nicht glatt reagirt oder unter Abstossung zweier Wasserstoffatome in Dioxychinondicarbonsäureäther verwandelt wird, und dann dieselben Producte erzeugt wie dieser. So ist das durch Alkali entstehende Product nicht Tetraoxybenzol, sondern regenerirter Dioxychinondicarbonsäureäther von gleicher procentischer Zusammensetzung; so liefert der Hydroäther mit Hydroxylamin dasselbe Oxyammoniumsalz und mit Phenylhydrazin dieselben Pyrazolonderivate wie letzterer[1]).

Zürich. Laboratorium des Hrn. Prof. A. Hantzsch.

---

[1]) Mit dem Verschwinden des symmetrischen Tetraoxybenzols aus der Reihe der desmotropen Derivate des Succinylobernsteinsäureäthers ist nunmehr die Desmotropie innerhalb dieser Gruppe ausschliesslich auf Carboxylderivate beschränkt; die betr. Körper enthalten in der farblosen Modification je zwei Gruppen COOR—C=C(OH) oder COOR—C=C(NH_2), in der farbigen Form je zwei Gruppen COOR—CH—CO oder COOR—CH—C(NH). Man wird hiernach wohl diese Erscheinung auf die Anwesenheit des COOR zurückzuführen und dadurch zu erklären haben, dass dieses sauerstoffreiche Radical unter gewissen Umständen ein Wasserstoffatom in möglichste Nähe, d. i. an das ihm benachbarte Kohlenstoffatom heranzuziehen vermag.

Hr. J. U. Nef spricht sich im Amer. chem. Journ. 11, 21 principiell gegen die Deutung der verschiedenen farbigen und farblosen Modificationen in der Gruppe des Succinylobernsteinsäureäthers als desmotrope Zustände aus; da derselbe diese übrigens auch von uns für erweiterungs- bezw. verbesserungsbedürftig erachtete Hypothese weder widerlegt noch durch irgend eine andere Erklärung als die der Polymorphie ersetzt, so muss es dem Urtheile der Fachgenossen vorläufig überlassen bleiben, ob sie diese merkwürdigen Erscheinungen unerklärt lassen oder sich der von Herrmann und mir gegebenen Deutung anschliessen wollen. A. Hantzsch.

256. Eug. Bamberger und Rud. Müller: Ueber Hydrirung alkylirter β-Naphtylamine.

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

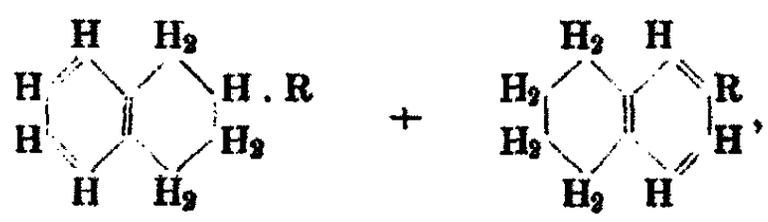
(XI. Mittheilung über Hydronaphtylamine.)

(Eingegangen am 10. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die bisher mitgetheilten Untersuchungen über hydrirte Naphtalinbasen haben sich ausschliesslich mit den primären Vertretern dieser Körperklasse beschäftigt und die Gesetze festgestellt, durch welche die Beziehungen zwischen Eigenschaften und Constitution derselben geregelt werden.

Wir haben jetzt auch die secundären und tertiären Hydrobasen in den Kreis unserer Untersuchung gezogen und die Ergebnisse dieser Studien in den nachfolgenden zwei Abhandlungen niedergelegt. Als Vertreter secundärer Basen diente — in der α- wie in der β-Reihe — das Monoäthylderivat, als Vertreter tertiärer das Dimethylderivat der Naphtylamine. Das zu unseren Versuchen benutzte Ausgangsmaterial wurde theils von uns selbst nach bekannten Vorschriften bereitet, theils haben wir es der Freundlichkeit des Hrn. Dr. Eduard Hepp in Biebrich zu verdanken, ohne dessen gütige Unterstützung wir unseren Versuchen kaum diejenige Ausdehnung hätten geben können, welche zur Ableitung allgemeinerer Gesetzmässigkeiten unumgänglich nothwendig erschien.

Die alkylirten Abkömmlinge des β-Naphtylamins nehmen wie alle bisher untersuchten Basen bei der Behandlung mit Natrium und Amylalkohol vier Atome Wasserstoff auf unter Bildung unsymmetrischer, einkernig hydrirter Basen. Von den beiden Benzolkernen aber, welche das Molekül der alkylirten β-Naphtylamine zusammensetzen, wird keiner unbedingt vor dem anderen bevorzugt: es entsteht — indem jeder von ihnen hydrirt wird — ein Gemenge aromatischer und alicyclischer Hydrobasen,



deren Trennung nach den über diese Körperklassen gesammelten Erfahrungen keine ernstlichen Schwierigkeiten darbot; die sehr verschiedene Basicität, auf welche das schon früher benutzte Kohlensäureverfahren gegründet ist, gestattete auch hier eine fast quantitative Trennung, deren Verlauf an der Hand empfindlicher Farbreactionen mit Sicherheit verfolgt werden kann. Wir wichen nur insofern von

der bisher angewendeten Methode ab, als wir die Fällung des Carbonats statt in ätherischer, in Ligroïnlösung vornahmen; Veranlassung zu dieser geringfügigen Aenderung war die Beobachtung, dass manche alicyclischen Hydrobasen in Form ihrer kohlensauren Salze von wasserhaltigem Aether nicht unbeträchtlich aufgenommen werden, während sie in Ligroïn unlöslich sind.

In jedem Falle aber ist eine mehrfache Wiederholung der Carbonatfällung zur scharfen Trennung der aromatischen und alicyclischen Gemengtheile unerlässlich; erst dann hat die Methode ihre Aufgabe endgültig erfüllt, wenn eine Probe des kohlensauren Salzes beim Combiniren mit *p*-Diazobenzolsulfosäure oder beim Diazotiren und nachfolgender Behandlung »R-Salz« (β-naphtoldisulfosaurem Natrium R) nicht die geringste Farbenreaction mehr giebt.

Auf diese Weise überzeugt man sich, dass die alicyclische Hydrobase von den letzten Spuren ihrer aromatischen Begleiterin befreit ist, welche sich in den Ligroïnmutterlaugen der Carbonatniederschläge ansammelt; dass umgekehrt alle alicyclischen Beimengungen aus den aromatischen Hydrobasen entfernt sind, dafür bietet die sicherste Gewähr das Verhalten derselben gegen Pflanzenfarbstoffe, welche nicht verändert werden dürfen, besser noch das physiologische Experiment, mit dessen Hülfe noch Spuren alicyclischer Substanzen mit untrüglicher Sicherheit angezeigt werden[1]).

Da bei der Hydrirung des β-Aethylnaphtylamins die Bildung des aromatischen Products gegen die des alicyclischen erheblich zurücktritt, während sich das Verhältniss bei der Hydrirung des β-Dimethylnaphtylamins gerade umkehrt, so scheint es fast, als ob die Anwesenheit der tertiären Stickstoffgruppe die Aufnahme additionellen Wasserstoffs im nichtsubstituirten Benzolkern begünstige.

Das Verhalten der in dieser Mittheilung beschriebenen Körper ist aus der allgemeinen Charakteristik hydrirter Basen zu entnehmen, welche der Eine von uns kürzlich entworfen hat. Es sei daher auf diese verwiesen.

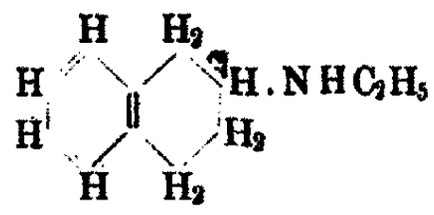
Nur ein Punkt möge hier betont werden. Die Amidogruppe primärer alicyclischer Substanzen, dem Complex $\boxed{\hat{C}<^{H}_{NH_2}}$ angehörend,

[1]) Bamberger und Filehne, diese Berichte XXII, 777. Das unten beschriebene aromatische Tetrahydrodimethyl-β-naphtylamin zeigte — obwohl ganz constant siedend — anfangs sehr schwache, aber immerhin — besonders beim Eintrocknen des Curcumapapiers — wahrnehmbare alkalische Reaction und sehr deutliche Mydriasis, welche viel sicherer als jene auf Spuren alicyclischer Beimengungen hindeutete; als man in Folge dessen zur Entfernung derselben eine Behandlung mit stark verdünnter Essigsäure folgen liess, war alkalische Reaction und mydriatische Wirkung verschwunden.

unterscheidet sich bekanntlich von derjenigen aromatischer auch dadurch, dass sie nicht durch die Atomgruppe der Diazoverbindungen (—N=N—R) substituirt werden kann; im Gegensatz dazu verhält sich die alicyclische Imidogruppe, welche in der Form $C<^{H}_{NHR}$ auftritt, insofern normal, als sie den Ersatz ihres typischen Wasserstoffatoms durch das Radical der salpetrigen Säure zulässt; Abweichungen von dem Verhalten aromatischer Secundärbasen werden aber auch hier beobachtet, denn die Nitrosirung verläuft in verdünnter saurer Lösung und in der Kälte nur ausserordentlich langsam und unvollständig, so dass das verschiedenartige Verhalten secundärer aromatischer und alicyclischer Basen gegen salpetrige Säure sogar zur Grundlage einer Trennungsmethode gemacht werden konnte.

Im Gegensatz aber sowohl zu aromatischen als zu aliphatischen Secundärbasen sind die Nitrite der alicyclischen in neutraler Lösung auch in der Hitze gegen Wasser vollkommen unempfindlich und nicht im Stande, in Nitrosamine überzugehen.

Ac. Tetrahydromonoäthyl-β-naphtylamin,



Technisches Aethyl-β-naphtylamin wurde mit Hülfe seines gut krystallisirenden, in kaltem Wasser schwierig löslichen Chlorhydrats gereinigt. Die Base wurde aus dem bei 235° — in genauer Uebereinstimmung mit den Angaben von Henriques[1]) — schmelzenden Salz regenerirt und erwies sich als vollkommen einheitlich; sie siedet (der Siedepunkt ist in der Literatur nicht angegeben) unter einem Druck von 716 mm bei 305°, von 25 mm bei 191° als wasserhelles, zähflüssiges Liquidum, welches sich an der Luft bald oberflächlich bräunt. Mit diazotirter Sulfanilsäure giebt sie einen ponceaurothen Farbstoff.

Den bisherigen Angaben sei hinzugefügt, dass die Salzlösungen der Base durch Eisenchlorid in der Kälte nicht verändert werden, während sie in der Wärme unter anfangs eintretender Trübung erst blässlich grau, dann — bei fortgesetztem Kochen — schmutzig braun und zuletzt grünbraun werden. Kaliumbichromat und Schwefelsäure bewirkt in der Kälte milchige Trübung und Gelbfärbung; allmählich wird die Flüssigkeit unter gleichzeitiger Abscheidung gelbbrauner Flocken braun; nachheriges Erwärmen verändert die Farbe der Lösung nicht weiter.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 2669.

Die Hydrirung erfolgte nach bekannter Methode; auf 15 g Base kamen 24 g Natrium in Portionen von je 3—4 g in Anwendung. Die anfangs rothe Lösung wird im Verlauf der Reduction citronengelb. Amylalkoholische und wässrige Schicht — letztere enthält übrigens nur wenig Substanz — werden jede für sich verarbeitet und die durch einen Dampfstrom daraus isolirten Basen — zum Zweck der Trennung in ihre aromatischen und alicyclischen Gemengtheile — vereinigt[1]). Auch hier ist vorangehende Behandlung der übergetriebenen und in Salzsäure aufgenommenen Basen mit Thierkohle ein wirksames Reinigungsmittel. Beim Durchleiten feuchter Kohlensäure durch die Ligroïnlösung scheidet sich das alicyclische Carbonat in kurzer Zeit so reichlich in Form eines weissen, aus winzigen Nädelchen bestehenden Krystallniederschlags ab, dass leicht Verstopfung der Röhre eintritt. Da mit dem Carbonat auch geringe Mengen der isomeren aromatischen Hydrobase ausfallen, so wiederholt man die Behandlung mit Kohlensäure oder aber — und letzteres dürfte zweckmässiger sein — man löst das Carbonat in sehr verdünnter Salzsäure und fügt ein wenig Natriumnitrit hinzu: der aromatische Begleiter scheidet sich als gelbliches Oel in Form des Nitrosamins aus und kann durch Extraction mit Aether entfernt werden, während die alicyclische Base unverändert bleibt und durch Natronlauge wieder abgeschieden wird. Sollte bei einer Prüfung mit Diazobenzolsulfosäure noch irgendwelche Farbreaction bemerkbar sein, so wiederholt man das Verfahren. Bisweilen haben wir auch mit gleichem Erfolg stark verdünnte Essigsäure zur Trennung benutzt, welche die alicyclische Base leicht, die isomere aber garnicht aufnimmt.

Die aus dem Carbonat durch Lösen in Essigsäure und Widerabscheiden mit Natronlauge freigemachte Base wurde in ätherischer Lösung zuerst mit Kaliumhydroxyd, dann mit Baryumoxyd getrocknet und destillirt. Sie geht vom ersten bis zum letzten Tropfen innerhalb eines viertel Grades über.

Ac. Tetrahydromonoäthyl-β-naphtylamin ist ein farbloses, wasserhelles, zähflüssiges Oel ohne Fluorescenz, welches bei einem Barometerstand von 724 mm bei 267° unzersetzt siedet; bei einer Druckverminderung auf 23 mm sinkt der Kochpunkt auf 153°. Sein spec. Gewicht beträgt bei 15° 0.998. Es zeigt die bekannten Eigenschaften alicyclischer Hydrobasen: ammoniakalisch-piperidinähnlichen Geruch, Kratzen im Schlund erregende Wirkung, stark alkalische Reaction, energische Verwandtschaft zur Kohlensäure u. s. f. In Wasser — selbst warmem — löst es sich wenig; durch Natronlauge wird es in Oel-

[1]) Die gesonderte Behandlung der amylalkoholischen Schicht hat lediglich die Entfernung des durch seine Stossen beim Abdestilliren lästigen Chlornatriums zum Zweck.

tröpfchen wieder abgeschieden; organische Solventien nehmen es ohne Schwierigkeit auf. Mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig.

Es zeigt das eigenartige physiologische Verhalten alicyclischer β-Basen [1]), und die Farbreaction derselben: als salzsaures Salz mit Eisenchlorid versetzt giebt es in der Kälte keine, in der Wärme eine tiefrothbraune Farbe. Kaliumbichromat und Schwefelsäure ist ohne sichtbare Einwirkung.

Die Ausbeute an chemisch reiner Substanz schwankte bei verschiedenen Operationen zwischen 35 und 40 pCt.

Zum Zweck der Analyse wurde die Substanz sofort nach dem Destilliren in Kügelchen eingeschlossen.

I. 0.1225 g gaben 0.3709 g Kohlensäure und 0.1088 g Wasser.
II. 0.1475 g gaben 0.4426 g Kohlensäure und 0.133 g Wasser.
III. 0.1535 g gaben 0.4650 g Kohlensäure und 0.1335 g Wasser.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}-NHC_2H_5$	Gefunden I.	II.	III.
C	82.28	82.57	81.83	82.6 pCt.
H	9.71	9.86	10.00	9.67 »

Das Chlorhydrat $C_{10}H_{11}-NHC_2H_5, HCl$ krystallisirt bei langsamem Erkalten der wässrigen Lösung in glasglänzenden, flachen, zu Büscheln angeordneten Prismen ohne Krystallwasser, aus Chloroform auf Zusatz von Ligroïn in kurzen, stark lichtbrechenden, glänzenden Nadeln. Es ist leicht in Wasser, Alkohol und Chloroform, garnicht in Ligroïn, sehr schwer in Salzsäure löslich; letztere scheidet es aus wässriger Lösung in silberweissen Blättchen ab.

Es reagirt neutral und schmilzt bei 223.5°.

0.1675 g gaben 0.113 g Chlorsilber, entsprechend 0.02795 g Chlor.

	Ber. für $C_{10}H_{11}-NHC_2H_5, HCl$	Gefunden
Cl	16.78	16.68 pCt.

Das Nitrat $C_{10}H_{11}-NHC_2H_5, HNO_3$ ist durch seine Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser charakterisirt und wurde des Oefteren zum Nachweis der Base benutzt. Es fällt auf Zusatz von Salpetersäure zur wässrigen Lösung des Chlorhydrats oder zur ätherischen Lösung des freien Amins als glänzender Krystallbrei aus, welcher von heissem Wasser leicht aufgenommen wird, um sich bei langsamer Abkühlung in glasglänzenden, langen, flachen Nadeln, bei schnellem Erkalten in atlasglänzenden, silberweissen Blättchen abzuscheiden, welche bei 184° schmelzen.

0.1108 g gaben — bei 100° getrocknet — 12 ccm Stickstoff bei b = 718 mm und t = 10°.

	Ber. für $C_{12}H_{18}N_2O_3$	Gefunden
N	11.77	12.24 pCt.

[1]) Bamberger und Filehne, diese Berichte XXII, 777.

Das Nitrit $C_{10}H_{11}—NHC_2H_5, HNO_2$ fällt beim Einleiten getrockneter salpetriger Säure in eine gut gekühlte Aetherlösung der Base als schwerer, weisser Krystallbrei aus, welcher sehr leicht von Wasser aufgenommen wird und sich in langen, seideglänzenden, wawellitartig angeordneten Nadeln vom Schmelzpunkt 180° daraus absetzt. Es ist bei Abwesenheit freier Säure durch kochendes Wasser unangreifbar und zeigte sich sogar gegen Säuren so wenig empfindlich, dass es ihrem Angriff in der Kälte und bei hinreichender Verdünnung längere Zeit Widerstand leisten konnte. (S. unten.)

0.1153 g gaben 12.4 ccm Stickstoff bei b = 716 mm und t = 10°.

Ber. für $C_{12}H_{18}N_2O_2$		Gefunden
N	12.61	12.11 pCt.

Das Pikrat $C_{10}H_{11}—NHC_2H_5, C_6H_2(NO_2)_3 . OH$, durch Auflösen der Base in kochender, wässriger Pikrinsäurelösung zu erhalten, krystallisirt in zolllangen, hellorangerothen haarfeinen Nadeln von spinnewebartigem Aussehen und wolliger Structur, bei schnellem Erkalten in glänzenden Rosetten, welche leicht in Wasser und Alkohol löslich sind und bei 183.5° schmelzen.

0.1425 g — bei 100° getrocknet — gaben 17.4 ccm Stickstoff bei b = 726 mm und t = 10°.

Ber. für $C_{18}H_{20}N_4O_7$		Gefunden
N	13.86	13.94 pCt.

Das Chloroplatinat $(C_{10}H_{11}—NHC_2H_5, HCl)_2PtCl_4$ fällt aus nicht zu verdünnten Salzlösungen in eigelben Flocken, welche von heissem Wasser wesentlich leichter als von kaltem aufgenommen werden und sich bei freiwilliger Verdunstung in Form orangegelber, glänzender Sternchen vom Schmelzpunkt 204° abscheiden.

I. 0.1195 g hinterliessen 0.0305 g Platin.
II. 0.2110 g hinterliessen 0.0540 g Platin.

Ber. für $(C_{12}H_{18}NCl)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	25.58	25.52—25.59 pCt.

Es ist gegen kochendes Wasser vollkommen unempfindlich.

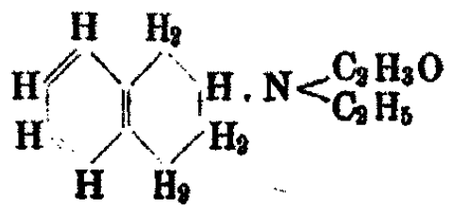
Das Oxalat, $(C_{10}H_{11} . NHC_2H_5)_2(COOH)_2$, durch Eintragen der Base in verdünnte Oxalsäurelösung zu erhalten, krystallisirt beim Verdunsten der wässrigen Lösung, welche reichliche Mengen des Salzes enthält, in atlasglänzenden, flachen, zu Büscheln verwachsenen Nadeln.

0.1794 g gaben bei t = 9° und b = 702 mm 9.75 ccm Stickstoff.

Ber. für $C_{26}H_{36}N_2O_4$		Gefunden
N	6.36	6.00 pCt.

Das Acetat, in Wasser leicht löslich, hinterbleibt als zäher Syrup, welcher auch nach wochenlangem Verweilen im kalten Raum nicht erstarrte.

Das Carbonat bildet glänzende, weisse Nädelchen, welche an der Luft ziemlich schnell zerfliessen.

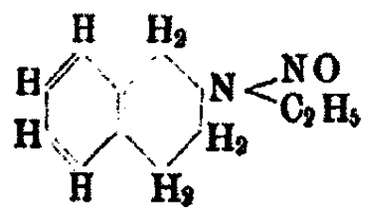
Ac. Acetyltetrahydroäthyl-β-naphtylamin, 

durch Digeriren des salzsauren Salzes oder der freien Base mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natrium auf dem Wasserbad zu erhalten, hinterbleibt beim Verdunsten der ätherischen Lösung als schweres, zähflüssiges, farbloses Oel, welches von den organischen Solventien leicht, von Wasser garnicht aufgenommen wird. Es war auch bei wochenlangem Verweilen im Eisschrank nicht im starren Zustande zu erhalten. Unter einem Druck von 718 mm siedet es ohne Zersetzung bei 328° (uncorr.).

Es nimmt in Chloroformlösung kein Brom additionell auf — ein Zeichen, dass seine vier Wasserstoffatome in einem Kern vereinigt sind.

0.1314 g gaben 7.4 ccm Stickstoff bei b = 716 mm und t = 10°.

Ber. für $C_{14}H_{19}NO$		Gefunden
N	6.45	6.35 pCt.

Ac. Nitrosotetrahydroäthyl-β-naphtylamin, 

Die Bildung dieser Substanz ist an die Einhaltung bestimmter Bedingungen geknüpft. In stark verdünnter Lösung und bei gewöhnlicher Temperatur bildet sie sich garnicht oder doch nur sehr unvollständig. Als man zu einer mit sehr vielem salzsäurehaltigem Wasser versetzten Lösung des Chlorhydrats der Base die berechnete Menge Natriumnitrit gab, war die Flüssigkeit noch nach 24 Stunden vollkommen klar; Natronlauge schied unverändertes Hydroäthylnaphtylamin ab, welches als solches und in Form des bei 184° schmelzenden Nitrats identificirt werden konnte. Aber selbst stärkere Concentration vermag nicht, quantitative Umsetzung herbeizuführen; in allen Fällen war noch unveränderte Base nachzuweisen.

Zur Darstellung des Nitrosamins ist es daher — um Verluste an salpetriger Säure zu vermeiden — rathsam, im geschlossenen Gefäss zu operiren; bei richtig gewählter Concentration scheidet sich das Reactionsproduct in der Kälte nach kurzem Stehen, in der Wärme augenblicklich als schwach gelbes Oel aus; es wurde der sauren Lösung durch Aether entzogen und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium direct analysirt.

I. 0.1444 g gaben 17.8 ccm Stickstoff bei b = 720 mm und t = 10°.
II. 0.1647 g gaben 20 ccm Stickstoff bei b = 715 mm und t = 9°.

Ber. für $C_{10}H_{11}-N<^{NO}_{C_2H_5}$		Gefunden I.	II.
N	13.73	13.96	13.73 pCt.

In heissem Wasser ist es wahrnehmbar löslich, sehr viel weniger in kaltem.

Mit Phenol und Schwefelsäure und darauf mit Natronlauge behandelt, giebt es eine hell grasgrüne Färbung, welche bezüglich der Intensität mit der Liebermann'schen Reaction nicht verglichen werden kann. Mit Wasserdämpfen ist es nur ausserordentlich schwierig flüchtig.

Diazobenzoltetrahydro-β-äthylnaphtylamin, $C_6H_5-N_2-N(C_2H_5)C_{10}H_{11}$.

Hydrirtes β-Aethylnaphtylamin erzeugt mit Diazoverbindungen keine Farbstoffe, sondern — wie alle alicyclischen Basen — fette Diazoamidoverbindungen. Das in der Ueberschrift bezeichnete Combinationsproduct wurde erhalten, als man ein Molekül Base, in Eiswasser suspendirt, mit einer gut abgekühlten Lösung von einem Molekül krystallisirtem Diazobenzolnitrat versetzte; die sich durch Ausscheidung einer gelben Emulsion trübende Flüssigkeit war nach mehrstündigem Stehen im Eisschrank — indem gleichzeitig der Geruch und die alkalische Reaction der Base verschwand — mit schwefelgelben, fest am Boden haftenden Nädelchen und weingelben, die ganze Masse durchsetzenden Blättchen erfüllt. Jene sind in Aether sehr leicht und in Wasser garnicht, diese dagegen in Wasser sehr leicht und in Aether garnicht löslich. Das ätherlösliche Product ist das gesuchte Diazobenzoltetrahydroäthylnaphtylamin, das ätherunlösliche das salpetersaure Salz der Hydrobase, am Schmelzpunkt, Krystallhabitus und Löslichkeitsverhältnissen leicht erkennbar. Die Bildung beider Körper erfolgt im Sinne der Gleichung:

$$2(C_{10}H_{11}-NHC_2H_5) + (C_6H_5-N_2-NO_3)$$
$$= C_6H_5-N_2-N(C_2H_5)C_{10}H_{11} + C_{10}H_{11}-NHC_2H_5, HNO_3,$$

welche zeigt, dass es zweckmässiger ist, auf ein Molekül Diazobenzolsalz zwei Moleküle Hydrobase anzuwenden, da das erstere sonst im Ueberschuss ist und unverbraucht bleibt.

Das Combinationsproduct wird aus der Reactionsmasse durch Aether entfernt, welcher es als röthlichbraunes Oel hinterlässt; nach kurzem Verweilen in einer Kältemischung erstarrte dasselbe zu prachtvollen, sechsseitigen, flachen Tafeln von schwefelgelber Farbe, welche bei 58° schmelzen. Sie entwickeln beim Erwärmen mit Säuren — sich anfangs lösend — Stickstoff, indem gleichzeitige Harzbildung und intensiver Phenolgeruch auftritt. Schmelzendes Resorcin wird roth gefärbt.

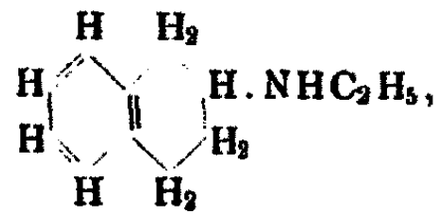
Wir haben die Diazoamidoverbindung ebenso wie diejenige des Tetrahydro-β-naphtylamins [1]) in Form ihres Pikrats analysirt, welches beim Vermischen der Componenten in ätherischer Lösung sofort als ein Haufwerk rubinrother, glänzender Nädelchen ausfällt. In Aether sind sie garnicht, leicht dagegen in Alkohol löslich. Ihre Empfindlichkeit gegen Licht, welches das schöne Rubinroth der Krystalle in kürzester Zeit in ein schmutziges Tabaksbraun und schliesslich in Schwarz verwandelt, ist bei der Analyse zu berücksichtigen. Sie zersetzen sich schon gegen 100° unter Aufblähen und Schwarzfärbung.

0.1204 g gaben 18 ccm Stickstoff bei b = 713 mm und t = 10°.

Ber. für $C_{18}H_{21}N_3, C_6H_9(NO_2)_3 . OH$		Gefunden
N	16.54	16.78 pCt.

Die Constitution des ac. Tetrahydroäthyl-β-naphtylamins,

schon aus dem gesammten Chemismus der Base — auf Grund früherer Erörterungen [2]) — eindeutig hervorgehend, ist auf einfache Weise aus seiner Beziehung zum aromatischen Isomeren abzuleiten. Da dieses, wie unten bewiesen wird, seine vier additiven Wasserstoffatome im stickstofffreien Benzolkern vereinigt, müssen dieselben bei der alicyclischen Base den benachbarten Kern aufgesucht haben, denn die Möglichkeit symmetrisch erfolgender, auf beide Molekülhälften sich gleichmässig erstreckender Hydrirung ist durch das Verhalten der Acetylverbindung gegen Brom ausgeschlossen [3]). Die sich dadurch ergebende Formel

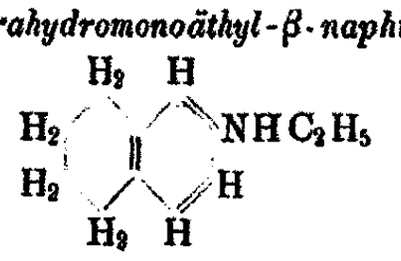


ausserdem noch auf dem Wege der Oxydation zu beweisen, ist uns leider bisher noch nicht geglückt. Der Angriff des Kaliumpermanganats scheint hier auf andere Weise zu erfolgen als bei den primären Vertretern der alicyclischen Gruppe; wenigstens war es nicht möglich, das Oxydationsproduct der letzteren — Orthocarbonhydrozimmtsäure — zu isoliren. Indem wir der früher [4]) für das ac. Hydro-β-naphtylamin mitgetheilten Vorschrift folgten, gelangten wir zu einer in kaltem Wasser schwer löslichen Säure, welche trotz wiederholter Behandlung mit Thierkohle stets als zähflüssiges, farbloses, schweres Oel abgeschieden wurde, selbst wenn sie zuvor in Form des prächtig kry-

[1]) Bamberger und Müller, diese Berichte XXI, 1113.
[2]) Bamberger, diese Berichte XXII, 769.
[3]) Bamberger u. Lodter, diese Berichte XXI, 838.
[4]) Bamberger u. Müller, diese Berichte XXI, 1120.

stallisirenden, aus langen, seideglänzenden Büscheln zusammengesetzten und in Wasser leicht löslichen Baryumsalzes gereinigt worden war. Die Natur dieser Säure zu entschleiern, deren Einheitlichkeit nicht einmal über jeden Zweifel erhaben war[1]), dazu wären grössere Substanzmengen erforderlich gewesen als die, welche uns für Oxydationszwecke verblieben waren. Auch bei dieser Oxydation, welche auf 10 g salzsaurer Base 30 g Kaliumpermanganat in Anspruch nahm, war intensiver Carbylamingeruch bemerkbar; wir wollen nicht unterlassen anzuführen, dass die Operation mit besonderer Vorsicht erfolgte: in sehr starker Verdünnung, unter sorgfältiger Kühlung und äusserst langsam — unter Benutzung einer Rührturbine —, so dass die Oxydation von 10 g salzsaurem Salz nahezu vier Tage erforderte.

Ar. Tetrahydromonoäthyl-β-naphtylamin,



Neben der Hydrirung im substituirten Benzolkern findet — wenn auch nur in untergeordnetem Maasse — gleichzeitig Wasserstoffaufnahme im benachbarten, stickstofffreien Kerne statt. Das Product dieses die Hauptreaction accessorisch begleitenden Vorganges ist aus den Mutterlaugen des alicyclischen Carbonats auf sehr einfache Weise durch Abdestilliren des Ligroïns und Fractioniren des vorher sorgfältig mit Baryumoxyd getrockneten Rückstands zu isoliren; es geht, abgesehen von wenigen Tropfen Vor- und Nachlauf, vollständig innerhalb 291 und 293° über; unverändertem Ausgangsmaterial sind wir nicht begegnet.

Die Menge der aromatischen Hydrobase beträgt etwa 4 pCt. des angewendeten Aethylnaphtylamins, so dass der Hydrirungsprocess im Ganzen ein erhebliches Manco ergiebt, welches zum grössten Theil auf die schon öfters erwähnte und bei derartigen Operationen nie zu vermeidende Harzbildung zurückzuführen sein dürfte.

Ar. Tetrahydromonoäthyl-β-naphtylamin stellt ein farbloses, wasserhelles, zähflüssiges Oel dar, das sehr an seine wasserstoffärmere Muttersubstanz erinnert. In den organischen Solventien ist es leicht, in Wasser sehr wenig, in Natronlauge gar nicht löslich. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig. Es besitzt schwachen, aromatischen Geruch, reagirt neutral, ist ohne Affinität zur Kohlensäure, giebt mit salpetriger

[1]) Es scheint sogar, als läge ein Gemenge zweier Säuren vor; denn als man zwei Fractionen des Baryumsalzes bereitete, gab die erste, in Wasser anscheinend leichter lösliche eine ölige, nach mehrtägigem Stehen in der Kältemischung und im Vacuum erstarrende Säure, während die aus der zweiten Fraction gewonnene Säure unter gleichen Bedingungen flüssig blieb.

Säure momentan ein öliges Nitrosamin, welches die Liebermann'sche Reaction zeigt, und verbindet sich mit Diazokörpern zu Farbstoffen; die Combination mit *p*-Diazobenzolsulfosäure führt zu einem hellen Scharlach.

Es siedet unzersetzt bei 291.5° unter einem Druck von 724 mm.

0.1911 g gaben 0.5787 g Kohlensäure und 0.1706 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_{11}.NHC_2H_5$		Gefunden
C	82.28	82.58 pCt.
H	9.71	9.91 »

Eisenchlorid giebt, zur Lösung des salzsauren Salzes gesetzt, in der Kälte keine, in der Wärme eine gelbe, später tiefrothbraune Färbung. Kaliumbichromat und Schwefelsäure wirkt in der Kälte nicht verändernd, warm ruft es zuerst Trübung, dann eine rothbraune Färbung hervor; bei längerem Kochen hellt sich die Flüssigkeit wieder auf.

Die reduzirenden Eigenschaften der aromatischen Hydrobasen fehlen auch dem äthylirten β-Körper nicht: giebt man ammoniakalisches Silbernitrat zur Lösung des salzsauren Salzes, so scheiden sich zunächst weisse Flocken aus, welche bei längerem Kochen in Folge von Silberabscheidung schwarz werden, indem die Flüssigkeit gleichzeitig eine rothe Farbe annimmt. Das Platinsalz (s. unten) wird beim Erwärmen sofort, in der Kälte nach längerem Stehen reducirt.

Das Chlorhydrat $C_{10}H_{11}.NHC_2H_5, HCl$, von saurer Reaction, krystallisirt aus langsam erkaltender Lösung in langen, glasglänzenden Nadelbüscheln vom Schmelzpunkt 173.5°; Wasser nimmt es leicht auf und scheidet es auf Zusatz von concentrirter Salzsäure in silberweissen, perlmutterglänzenden Blättchen ab, welche sich in feuchtem Zustand an der Luft oberflächlich rosa färben.

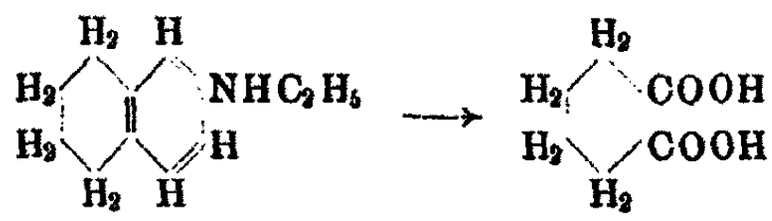
Das Chloroplatinat $(C_{10}H_{11}.NHC_2H_5, HCl)_2PtCl_4$ fällt in feinen, flimmernden Nädelchen von eigelber Farbe aus, welche in kaltem Wasser schwierig löslich sind. Die zersetzende Wirkung des Wassers ist schon oben erwähnt worden.

0.1195 g gaben 0.0305 g Platin.

Ber. für $(C_{12}H_{18}NCl)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	25.58	25.52 pCt.

Die Constitution des ar. Tetrahydroäthyl-β-naphtylamins

wird an seinem Oxydationsproduct — Adipinsäure — erkannt, welches sich im Sinne der Zeichen



bildet.

Auf 4 g Base, welche in anderthalb Liter Wasser suspendirt wurden, kamen 5 g Kaliumpermanganat in dreiprocentiger Lösung. Man verfuhr wie in ähnlichen Fällen. Auch hier trat deutlicher Isonitrilgeruch auf.

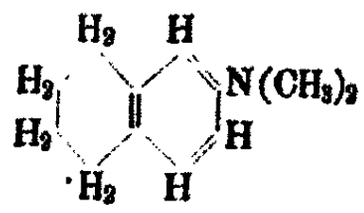
Die nach dem Verdunsten des Aethers in glänzenden Nadeln hinterbleibende Adipinsäure zeigte nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser den constanten Schmelzpunkt 149.5° und den Erstarrungspunkt 144°. Phtalsäure war nicht zu beobachten.

Hydrirung des β-Dimethylnaphtylamins.

Die Darstellung des Dimethyl-β-naphtylamins ist eine weniger einfache Operation als diejenige des isomeren α-Körpers, welcher in der folgenden Mittheilung behandelt wird. Die Vorschrift von Hantzsch[1]) ist zur Bereitung grösserer Quantitäten nicht geeignet. Wir haben durch mehrstündiges Erhitzen von β-Naphtylamin, Jodmethyl, Natriumhydrat und Wasser im Einschmelzrohr bei 120° das in schönen, silberweissen Tafeln aus Wasser krystallisirende, quaternäre Ammoniumjodid dargestellt und dieses entweder direct der Behandlung mit Natrium und Amylalkohol unterzogen, oder aber dasselbe zuvor durch Destillation mit Kali oder durch Kochen mit amylalkoholischem Natron in die tertiäre Base übergeführt, welche die von Hantzsch angegebenen Eigenschaften zeigte. Trockene Destillation des Jodids ohne Zusatz die Zersetzung begünstigender Substanzen ist wegen mangelhafter Ausbeute nicht rathsam.

Auch β-Dimethylnaphtylamin stellt dem eintretenden Wasserstoff jeden seiner zwei Benzolkerne zur Verfügung; nur mit dem Unterschiede, dass hier der nichtsubstituirte der entschieden bevorzugte ist. Das Hauptproduct der Reaction ist daher

Ar. Tetrahydrodimethyl-β-naphtylamin.



Zur Hydrirung kann die Base in Form ihres Jodmethylates verwendet werden; das Jodmethyl spaltet sich während der Reaction ab; auf 15 g des Salzes kamen 12 g Natrium. Die anfangs fleischrothe Farbe der Flüssigkeit verblasst im Verlaufe des Processes und geht beim Eingiessen in Wasser und Umschütteln in Graublau über. Wenn die Base als solche hydrirt wird, ist die Ausbeute wesentlich besser.

Die Verarbeitung geschah nach bekannter Methode und führte — nach Abscheidung des alicyclischen Products in Form seines

[1]) Diese Berichte XIII, 2054.

kohlensauren Salzes — zu dem in der Ueberschrift bezeichneten Körper, welcher innerhalb dreier Grade als farbloses, wasserhelles, zähflüssiges Oel ohne Fluorescenz überging, dessen Eigenschaften denjenigen des oben beschriebenen ar. Hydroäthyl-β-naphtylamins zu ähnlich sind, als dass sie besondere Erwähnung verdienten. In einzelnen Fällen haben wir die Base dann noch in das schön krystallisirende und scharf schmelzende Quecksilbersalz (s. u.) übergeführt und sie durch Natronlauge und Behandlung mit Wasserdampf wieder daraus abgeschieden.

0.1505 g lieferten 0.4565 g Kohlensäure und 0.1185 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_{11}—N(CH_3)_2$		Gefunden
C	82.28	82.72 pCt.
H	9.71	8.75 »

Die Analyse, deren Wiederholung wir leider seiner Zeit unterlassen haben[1]), lässt allerdings an Schärfe zu wünschen übrig; wir glauben indess an der oben gegebenen Formel eines Tetraderivates um so weniger zweifeln zu sollen, als das unten mitgetheilte Ergebniss der Oxydation wohl nur mit der Aufnahme von vier Atomen Wasserstoff auf ungezwungene Weise in Uebereinstimmung zu bringen ist.

Die Base siedet bei einem Barometerstand von 718 mm unzersetzt bei 287°, welche Temperatur bei einer Druckverminderung von 695 mm auf 168° sinkt. Sie besitzt starkes Reductionsvermögen: die salzsaure Lösung, mit Goldchlorid versetzt, färbt sich erst gelb, dann grün, schliesslich im durchfallenden Licht blau, im auffallenden violett; beim Erwärmen scheidet sich momentan metallisches Gold ab, welches sich als rothes Pulver fest an die Gefässwandung anlegt. Die alkoholische Lösung der Base bleibt auf Zusatz von Silbernitrat im ersten Augenblick farblos, dann aber wird sie vorübergehend blau, um schliesslich metallisches Silber abzuscheiden. Diese Farbenwandlungen vollziehen sich bei gewöhlicher Temperatur.

Eisenchlorid, zur warmen salzsauren Lösung der Base gesetzt, bewirkt Trübung und Gelbfärbung; Kaliumbichromat und Schwefelsäure erzeugt einen gelben Niederschlag (des Chromats ?); beim Erhitzen wird die Lösung schmutzig graugrün.

Das Chlorhydrat, $C_{10}H_{11}—N(CH_3)_2, HCl$, scheidet sich beim Einleiten von Salzsäuregas in eine sorgfältig getrocknete ätherische

[1]) Wir haben von der sehr mühevollen nochmaligen Darstellung dieser ar. Hydrobase zum Zwecke wiederholter Analyse auch deshalb abgesehen, weil die Untersuchung des Hrn. Williamson, welcher mit der Hydrirung des β-Diäthylnaphtylamins beschäftigt ist, eine Controlle obiger Formel bilden wird.

Lösung der Base als weisser Krystallbrei aus; es ist so hygroskopisch, dass es nach kurzem Verweilen an feuchter Luft vollständig zerflossen ist.

Das Chloroplatinat, $(C_{10}H_{11}-N(CH_3)_2, HCl)_2PtCl_4$, fällt auf Zusatz von Platinchlorid in helleigelben, etwas harzigen Flocken aus, welche beim Reiben mit dem Glasstab sofort krystallinisch werden. Die wässrige Lösung zersetzt sich beim Kochen unter Abscheidung von metallischem Platin.

0.1535 g gaben 0.0395 g Platin.

Ber. für $(C_{12}H_{18}NCl)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	25.58	25.73 pCt.

Das Pikrat fällt in gelben, harzigen Flocken aus, welche beim Erwärmen momentan krystallinisch werden; aus Wasser, welches in der Kälte wenig, in der Hitze reichlich davon aufnimmt, scheiden sich beim Erkalten wollige, glänzende Nadeln ab.

Das Ferrocyanat scheidet sich in gelblichweissen, krystallinischen Flocken aus, welche beim Kochen ölig werden, indem sich freie Base — am Geruch erkennbar — zurückbildet.

Das Quecksilberchloriddoppelsalz fällt aus nicht zu verdünnten Lösungen des salzsauren Salzes auf Zusatz von Quecksilberchlorid als milchige Trübung aus, welche beim Umrühren oder Schütteln sofort zu silberweissen, stark glänzenden Blättchen erstarrt. Dieselben lösen sich in heissem Wasser leicht, sehr schwer in kaltem auf und krystallisiren bei langsamer Abscheidung in glasglänzenden, haarfeinen, langen Nadeln, welche bei 127.5° zu einer rothvioletten Flüssigkeit schmelzen.

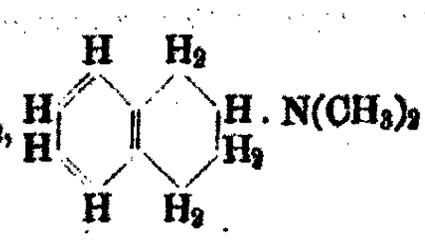
Die Constitution des ar. Tetrahydrodimethyl-β-naphtylamins

wurde aus dem Verlauf der Oxydation erschlossen, welche auch hier zur Adipinsäure führte.

Auf 7 g Base kamen 28 g Kaliumpermanganat in Anwendung. In Bezug auf Details darf auf frühere analoge Angaben verwiesen werden. Die nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibenden glasglänzenden Nadeln zeigten alle Eigenschaften der genannten Säuren. Da genügend Material vorhanden war, so vervollständigte man den Identitätsnachweis durch eine Analyse.

0.1049 g lieferten 0.188 g Kohlensäure und 0.0664 g Wasser.

Ber. für $C_{16}H_{10}O_4$		Gefunden
C	49.31	48.90 pCt.
H	6.85	7.03 »

Ac. Tetrahydrodimethyl-β-naphtylamin, 

begleitet das aromatische Isomere nur in äusserst geringer Menge. Es wird durch Auflösen seines Carbonats in verdünnter Essigsäure, Ausfällen durch Natronlauge u. s. w. isolirt. Seine Eigenschaften und sein Reactionsverhalten sind diejenigen alicyclischer Basen und daher in der allgemeinen Charakteristik dieser enthalten. Wir verfügten über wenig Material, so dass wir uns auf eine einzige Analyse der Base beschränken mussten.

Unter einem Druck von 22 mm siedet sie bei 166.5°. Sie wird übrigens auch bei der Destillation unter gewöhnlichen Druckverhältnissen nicht zersetzt.

Die eigenthümlichen physiologischen Wirkungen des Tetrahydro-β-naphtylamins zeigt sie, wie es scheint, in noch stärkerem Grade als dieses.

0.1685 g gaben 0.51 g Kohlensäure und 0,142 g Wasser.

	Ber. für $C_{10}H_{11}N(CH_3)_2$	Gefunden
C	82.28	82.55 pCt.
H	9.71	9.36 »

Das Chlorhydrat, in Wasser leicht löslich, krystallisirt in langen, glasglänzenden Nadeln, welche im Gegensatz zum aromatischen Isomeren luftbeständig sind.

Das Chloroplatinat, in Wasser — besonders warmem — leicht löslich, scheidet sich bei langsamem Verdunsten des Lösungsmittels in orangegelben, glänzenden Nadeln ab, welche durch kochendes Wassers nicht zersetzt werden.

Um auch das Verhalten von Naphtylaminen kennen zu lernen, deren typische Wasserstoffatome durch aromatische Kohlenwasserstoffreste ersetzt sind, haben wir die

Hydrirung des p-Tolyl-β-naphtylamins

ausgeführt, von welchem uns eine vor längerer Zeit von Hrn. Dr. G. Schultz in Berlin gütigst übersandte Probe zur Verfügung stand. Die Reaction, welche unter den so häufig beschriebenen Farbenerscheinungen verlief, lud nicht zur Wiederholung in grösserem Maassstab ein. Es bilden sich ausserordentlich grosse Mengen spröden, schwarzbraunen Peches, aus welchem nur mit grosser Mühe eine geringe Menge hydrirter Base herausgearbeitet werden konnte. Die stark basischen Eigenschaften, welche dieselbe erkennen lässt, zeigen, dass sie im substituirten Kern hydrirt ist. Ob daneben auch — wie bei den alkylirten Derivaten des β-Naphtylamins — Wasserstoffauf-

nahme im benachbarten Benzolkern stattgefunden hat, vermögen wir nicht mit Sicherheit anzugeben.

Das hydrirte ac.[1]) *p*-Tolyl-β-naphtylamin kann durch Auskochen mit verdünnten Mineralsäuren isolirt werden, in welchen es — im Gegensatz zum Ausgangskörper und zu etwaigen aromatisch hydrirten Begleitern — leicht löslich ist. Es wird zweckmässig durch Destillation im Dampfstrom und mehrfaches Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Die Ausbeute dürfte kaum mehr als ein halbes bis ein Procent betragen.

Die Base siedet im Vacuum unzersetzt — unter einem Druck von 18 mm bei 93°. In der Vorlage erstarrt sie blättrig krystallinisch. Heisses Wasser nimmt sie sehr leicht auf und setzt sie beim Erkalten in flachen, silberweissen, atlasglänzenden Blättern vom Schmelzpunkt 44° ab; kaltes Wasser löst sie schwieriger, Natronlauge garnicht, organische Solventien leicht. Sehr eigenthümlich ist ihr Geruch: neben der piperidinähnlichen, stechenden Schärfe der alicyclischen Basen lässt sie deutlich den angenehmen Duft der Narcisse erkennen.

Vor den übrigen bisher dargestellten hydrirten Basen zeichnet sie sich durch ihre grosse Flüchtigkeit aus, welche derjenigen des Camphers kaum nachstehen dürfte; wir mussten sie zu unserem Schaden erfahren, als wir einige Krystalle zum Zweck der Analyse über Schwefelsäure aufbewahrten: dieselben waren nach wenigen Stunden verschwunden.

Zum Schluss wollen wir nicht unerwähnt lassen, dass auch einkernige Basen dem Versuch der Hydrirung unterworfen wurden — indess mit wesentlich anderem Resultat als die sich vom Naphtalin ableitenden. Anilin, Dimethylanilin, Diphenylamin, Pseudocumidin, Benzidin wurden sämmtlich der gleichen Behandlung mit Natrium und Amylalkohol unterzogen, ohne dass es jedoch bei den von uns verwendeten Quantitäten gelungen wäre, hydrirte Abkömmlinge in Substanz zu isoliren. Wir zweifeln — dem Geruch nach — nicht, dass dieselben auch hier entstehen — allein in so untergeordnetem Maasse, dass wir in allen Fällen den weitaus grössten Theil des Ausgangskörpers unverändert zurückgewonnen haben. Zur Isolirung derselben müssten Versuche in grösserem Maasstabe ausgeführt oder aber die Methode der Reduction modificirt werden. Ersatz des Amyl- durch Octyl-

---

[1]) Die Bezeichnung »alicyclisch« darf man wohl auch auf aromatisch substituirte Naphtylamine ausdehnen, wenn dieselben den additionellen Wasserstoff im substituirten Kern enthalten. Natürlich werden diese — in Folge der negativen Atomgruppe — an Basicität den sonstigen alicyclischen Körpern nachstehen.

alkohol [1]) hat bei Hydrirungsversuchen, welche mit Anilin angestellt wurden, nichts wesentliches geändert. Uebrigens war dabei intensiver Carbylamingeruch zu beobachten.

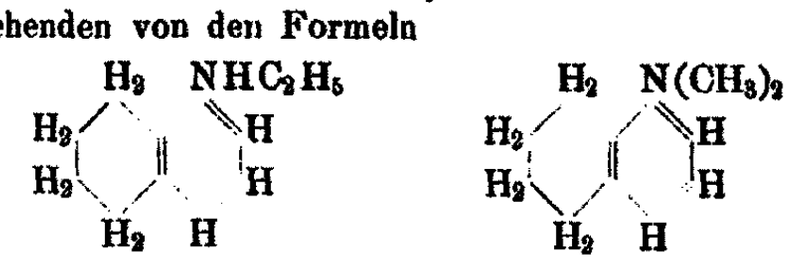
257. Eug. Bamberger und H. Helwig: Ueber Hydrirung secundärer und tertiärer Alkylderivate des α-Naphtylamins [2]).

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

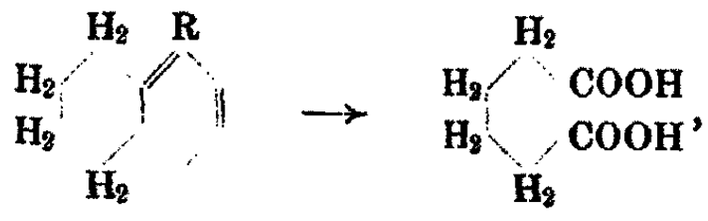
(Eingegangen am 10. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

[XII. Mittheilung über Hydronaphtylamine.]

Aus der vorstehenden Mittheilung ergiebt sich, dass bei der Hydrirung sowohl des monoäthylirten, als des dimethylirten β-Naphtylamins ein Gemenge aromatischer und alicyclischer Basen entsteht; im Nachfolgenden wird gezeigt, dass die correspondirenden Basen der α-Reihe sich insofern anders verhalten, als sie — in genauer Uebereinstimmung mit α-Naphtylamin — den eintretenden Wasserstoff ausschliesslich in einem Benzolkern, und zwar in dem nichtsubstituirten, aufnehmen; wie alle aromatischen Hydrobasen schliessen sich auch die hier entstehenden von den Formeln



auf's engste an ihre wasserstoffärmeren Muttersubstanzen an. Die Constitution wurde unter Benutzung derselben Methode abgeleitet, welche für die Untersuchung des α-Tetrahydronaphtylamins [3]) gedient hatte. Der Abbau zu Adipinsäure,



[1]) Bei dieser Gelegenheit wurde übrigens beobachtet, dass salzsaures Anilin bei der Siedetemperatur des Octylalkohols bereits grossentheils dissociirt ist, so dass man den letzteren nicht durch einfaches Abdestilliren, sondern mit Hülfe eines Dampfstromes entfernen muss.

[2]) Auszug aus der Inauguraldissertation von Hermann Helwig, Göttingen 1888.

[3]) Bamberger und Althausse, diese Berichte XXI, 1896.

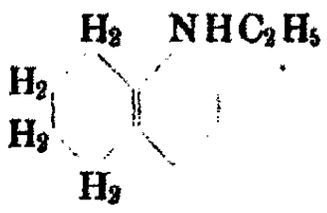
ergab für beide Basen, dass die stickstofffreie Hälfte des Moleküls den Ort der Hydrirung darstellt.

Tetrahydro-α-äthylnaphtylamin zeigt alle charakteristischen Eigenschaften secundärer aromatischer Basen; unter anderen auch die erst kürzlich von Fischer und Hepp beobachtete intramoleculare Atomwanderung des Nitrosamins, welche sich bei der Einwirkung kalter, alkoholischer Salzsäure unter Austausch eines Wasserstoffatoms gegen die Nitrosogruppe vollzieht.

In gleicher Weise zeigt Tetrahydro-α-dimethylnaphtylamin die typischen Eigenschaften tertiärer Basen der Benzolreihe; daher bildet es auch unter der Einwirkung salpetriger Säure vierfach hydrirtes *p*-Nitrosodimethylnaphtylamin, dessen Reductionsproduct die bekannten Reactionen aromatischer *p*-Diamine zeigt.

Beide Basen besitzen — wie alle aromatischen Hydrobasen — stark reducirende Eigenschaften.

Ar. Tetrahydro-α-äthylnaphtylamin,



Da die Eigenschaften des α-Aethylnaphtylamins von früheren Beobachtern[1]) nicht oder nur sehr unvollständig beschrieben sind, so sei bemerkt, dass die Base — an sich wohl farblos — nach kurzem Verweilen an der Luft im auffallenden Licht stahlblau, im durchfallenden bräunlich-roth erscheint. In der Hitze verschwindet der Dichroismus, die Farbe geht bei steigender Temperatur von dunkelkirschroth in hellorange über. Der — in der Literatur nicht verzeichnete — Siedepunkt liegt unter einem Druck von 722.5 mm bei 303° (Th. i. D.).

Die Hydrirung geschah nach bekannter Methode. Auf 10 g Base verwendeten wir 12 g Natrium; es dürfte zweckmässig sein, etwas mehr — etwa 16 bis 17 g — zu nehmen. Die anfangs trübe, orange gefärbte Flüssigkeit hellt sich im Verlauf der Reduction auf; aus dem Kühlrohr entweicht Ammoniak resp. Aethylamin. In Bezug auf die Verarbeitung der Reactionsmasse darf auf frühere Arbeiten ähnlichen Themas verwiesen werden.

Die Hauptmenge der hydrirten Base geht bei erstmaligem Fractioniren zwischen 285—290° über; bei wiederholter Destillation verbleibt der Siedepunkt constant bei 286—287° (Th. i. D.) unter einem Druck von 717 mm.

---

[1]) Limpricht, Ann. Chem. Pharm. 99, 117; Schiff, ibid. 101, 90; Bernthsen und Trompetter, diese Berichte XXI, 1761.

Tetrahydro-α-äthylnaphtylamin ist ein farbloses, wasserhelles, zähflüssiges Oel von schwachem, dimethylanilinähnlichem Geruch, auch bei Winterkälte nicht erstarrend, wenig in Wasser, noch weniger in Natronlauge, leicht in organischen Solventien löslich, ohne Wirkung auf Pflanzenfarbstoffe und ohne Verwandtschaft zur Kohlensäure. Die Salze mit Mineralsäuren zeigen saure Reaction.

0.2720 g gaben 0.8161 g Kohlensäure und 0.2325 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_{11}NHC_2H_5$		Gefunden
C	82.28	81.83 pCt.
H	9.71	9.5 »

Die Base reducirt alkoholisches Silbernitrat schon bei Handwärme; die über dem Silber stehende Flüssigkeit ist chromgrün gefärbt. — Mit Diazobenzolsulfosäure ist sie zu einem orangerothen Farbstoff combinirbar. — Eisenchlorid und Salzsäure färben in der Wärme erst bordeauxroth, dann grünlich-gelb; Kaliumbichromat und Schwefelsäure erzeugen kalt einen schmutzig-gelben Niederschlag, warm eine himbeerrothe, dann grünbraune Färbung. Auf Zusatz von mehr Bichromat scheiden sich blauschwarze Flocken ab, vielleicht das Aethylderivat eines Naphtameïns.

Das Chlorhydrat, $C_{10}H_{11}NHC_2H_5, HCl$, scheidet sich beim Versetzen einer ätherischen Lösung der Base mit rauchender Salzsäure als Syrup ab, welcher beim Reiben mit dem Glasstab zu einer schneeweissen Krystallmasse erstarrt. Aus Wasser, in welchem es leicht löslich ist, krystallisirt es in grossen, glasglänzenden, dicken Prismen von der Länge einiger Centimeter, bei schnellem Erkalten in Büscheln radiär gestellter Nadeln, welche nach Hrn. Helwig's Beobachtung unter Verlust von Krystallwasser bei 80—90° verwittern und bei 118° schmelzen.

Das Chloroplatinat, $(C_{10}H_{11}NHC_2H_5, HCl)_2PtCl_4$, scheidet sich auf Zusatz von Platinchlorid zur wässrigen Lösung des salzsauren Salzes — besonders schnell beim Reiben mit dem Glasstab — in goldgelben, glänzenden Blättchen ab, welche in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem löslich sind, vor diesem aber bald unter Abscheidung metallischen Platins zersetzt werden.

0.1374 g gaben 0.0349 g Platin.

Ber. für $(C_{10}H_{11}NHC_2H_5)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	25.58	25.04 pCt.

Tetrahydronitroso-α-äthylnaphtylamin, $C_{10}H_{11}N(NO)C_2H_5$, scheidet sich beim Vermischen einer wässrigen, mit Salzsäure versetzten Lösung von 4 g Chlorhydrat mit 1.7 g Natriumnitrit als schweres, gelbes Oel ab, welches einen eigenthümlichen, etwas betäubenden Geruch besitzt. Es wurde der Flüssigkeit durch Aether entzogen und

nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und Verdunsten des Lösungsmittels im Vacuum analysirt.

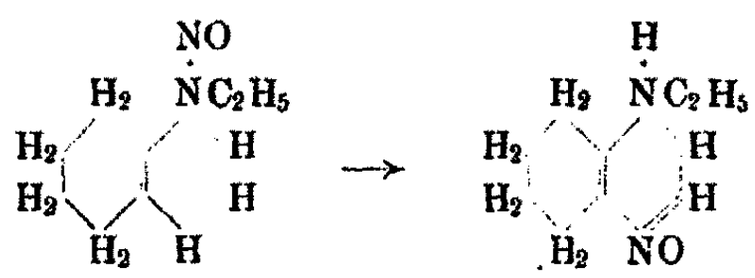
0.1368 g gaben 17.7 ccm Stickstoff, $t = 17^0$, $b = 716$ mm.

Ber. für $C_{10}H_{11}N(NO)C_2H_5$		Gefunden
N	13.73	14.13 pCt.

Der Körper zeigt die Liebermann'sche Reaction. Zinn und Salzsäure führen ihn beim Erwärmen in Tetrahydroäthylnaphtylamin zurück, welches als solches, sowie als chlorwasserstoffsaures Salz identificirt wurde.

Tetrahydro-*p*-nitrosoäthylnaphtylamin.

Löst man das Nitrosoproduct in alkoholischer Salzsäure auf, so entsteht eine tief rothbraune Lösung, aus welcher sich nach eintägigem Stehen — wofern die Lösung nicht zu verdünnt ist — prachtvoll glänzende, goldgelbe, dicke Prismen eines Chlorhydrats abscheiden, welche — dem Chlornatrium ähnlich — terrassenförmig über einander geschichtet sind; der in der Lösung verbliebene Rest des nämlichen Körpers scheidet sich bei freiwilliger Verdunstung des Alkohols in langen, seideglänzenden, goldgelben Nadeln ab. Man löst sie in Wasser auf, von welchem sie leicht aufgenommen werden, kocht mit Thierkohle und fällt die Basis durch Ammoniak in gelben, krystallinischen Flocken, welche durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser die Form seideglänzender, messinggelber Nadeln vom Schmelzpunkt 119° annehmen. Dass die Entstehung dieser Base durch das Schema



auszudrücken ist, ergiebt sich aus ihren Eigenschaften und Umsetzungen. Zinkstaub und Salzsäure entfärbt die gelbe Lösung, indem sich Tetrahydro-*p*-äthylnaphtylendiamin bildet; dasselbe zeigt die bekannten Reactionen der Paradiamine (Methylenblau, Saffranin u. s. w.).

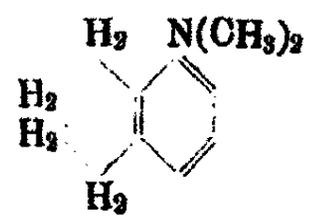
Oxydation. 12 g α-Tetrahydroäthylnaphtylamin wurden in sodahaltigem Wasser suspendirt und tropfenweise mit 4procentiger Kaliumpermanganatlösung versetzt; da gelinde Selbsterwärmung stattfindet, wird mit Wasser gekühlt. Die violette Farbe verschwindet anfangs momentan, später langsamer; während der Oxydation tritt deutlicher Isonitrilgeruch auf. Nach Verbrauch von 63 g übermangansauren Kalis wurde filtrirt, der Braunstein wiederholt mit kochendem Wasser extrahirt und im Uebrigen so verfahren, wie es Bamberger und Althausse für die Oxydation des α-Tetrahydronaphtylamins be-

schrieben haben. Auf diese Weise wurden auch hier zwei Säuren isolirt, eine durch Aether extrahirbar, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, vom Schmelzpunkt 149° — Adipinsäure — und eine zweite, in kaltem Wasser sehr leicht lösliche — Oxalsäure. Beide wurden an ihren charakteristischen Eigenschaften nachgewiesen. Die Adipinsäure ist auch analytisch in Form des Silbersalzes identificirt worden.

0.2002 g gaben 0.1205 g Silber.

Ber. für $C_6H_8Ag_2O_4$		Gefunden
Ag	60.00	60.19 pCt.

Ar. Tetrahydro-α-dimethylnaphtylamin,



α-Dimethylnaphtylamin ist von Landshoff[1]), Hantzsch[2]), Monnet, Reverdin und Nölting[3]) und neuerdings von Friedländer und Welmans[4]) beschrieben worden; der Siedepunkt der Base wird von allen verschieden angegeben, von Landshoff zu 297°, von Hantzsch zu 267°, von Monnet, Reverdin und Nölting zu 265—266° und von Friedländer und Welmans zu 272—274°; in naher Uebereinstimmung mit der Angabe der letzteren zeigte das von uns nach der Hantzsch'schen Vorschrift aus salzsaurem Naphtylamin und Methylalkohol bei 170° dargestellte Product den scharfen Siedepunkt 274.5° (Th. i. D.) bei einem Druck von 711 mm; es destillirte als wasserhelles, schwach gelbes, an der Luft sich bräunendes Oel von petroleumähnlicher Fluorescenz und schwachem, dimethylanilinähnlichen Geruch; die von L. Landshoff angegebene Blaufärbung der alkoholischen Lösung mit Eisenchlorid konnten wir ebensowenig constatiren wie Monnet, Reverdin und Nölting.

Die Hydrirung geschah nach bekannter Methode; auf 10 g Base werden 16 g Natrium und 220—250 g Amylalkohol verwendet. Beim Eintragen des Natriums färbt sich die Flüssigkeit orange, verblasst aber wieder im Verlauf der Operation. Die ätherische Lösung des rohen Hydrokörpers ist stark fluorescirend, und zeigt im auffallenden Licht eine dunkelblattgrüne, im durchfallenden eine schmutzig rothe Farbe. Der grösste Theil derselben geht beim Destilliren zwischen 261 — 263°, ein kleinerer bei 263—360°, der geringe Rest oberhalb der Thermometergrenze unter Zurücklassung braunschwarzen Pechs über. Die bei 261 — 263° übergegangene Hauptmenge wurde durch nochmaliges Fractioniren gereinigt.

---

[1]) Diese Berichte XII, 644.
[2]) Diese Berichte XIII, 1348.
[3]) Diese Berichte XII, 2305.
[4]) Diese Berichte XXI, 3124.

Ar. Tetrahydro-α-dimethylnaphtylamin ist ein wasserhelles, farbloses, nicht fluorescirendes Oel von eigenthümlich laugenartigem Geruch, welches unter 721 mm bei 261—262° — also 13° niedriger als das wasserstoffärmere Analogon — siedet. An der Luft bräunt es sich; es zeigt wie α-Dimethylnaphtylamin starkes Lichtbrechungsvermögen.

0.3429 g gaben 1.0328 g Kohlensäure und 0.2842 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_{11}N(CH_3)_2$		Gefunden
C	82.28	82.14 pCt.
H	9.71	9.25 »

Die Basicität ist kaum anders als diejenige der nichthydrirten Base; mit *p*-Diazobenzolsulfosäure entstehen Farbstoffe, deren Absorptionszone — verglichen mit derjenigen der »normalen« — nach Blau verschoben ist; das Natriumsalz, $C_6H_4\begin{cases} N_2\,C_{10}H_{10}\,.\,N(CH_3)_2, \\ SO_3Na \end{cases}$ bildet glänzende gelbe Blättchen, welche aus wässriger Lösung ausgesalzen werden können.

Die reducirenden Eigenschaften aromatischer Hydrobasen fehlen auch dem ar. Tetrahydro-α-dimethylnaphtylamin nicht. Alkoholische Silbernitratlösung wird in der Wärme momentan unter Spiegelbildung reducirt; saure Eisenchloridlösung erzeugt in der Hitze eine himbeerrothe, bei weiterem Erwärmen wieder verschwindende Farbe; Kaliumbichromat und Schwefelsäure in der Kälte einen schmutzig gelben Niederschlag, heiss Braunfärbung unter Abscheidung braunschwarzer Flocken. — Die Base ist nicht fähig, Brom additionell aufzunehmen.

Das Chlorhydrat ist — wie dasjenige des α-Dimethylnaphtylamins — syrupös.

Das Chloroplatinat fällt auf Zusatz von Platinchlorid zu einer salzsauren Lösung der Base in harzigen Klumpen aus, welche sich beim Reiben mit dem Glasstab augenblicklich in orangegelbe, krystallinische Flocken verwandeln. Eine Platinbestimmung ergab die normale Zusammensetzung:

0.1497 g gaben (exsiccatortrocken) 0.0384 g Platin.

Ber. für $2\,(C_{10}H_{11}\,.\,N(CH_3)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	25.59	25.65 pCt.

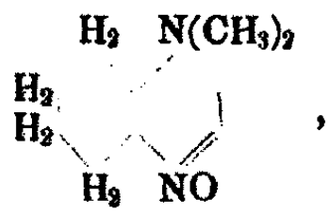
Das Salz ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, viel leichter in heissem löslich; von letzterem wird es schnell unter Abscheidung metallischen Platins zersetzt.

Das Jodmethylat, $C_{10}H_{11}\,.\,N(CH_3)_3J$ entsteht bei mehrstündigem Erhitzen gleicher Gewichtstheile Base und Jodmethyl auf 90—100°; der nach dem Erkalten krystallinisch erstarrende Röhreninhalt wird durch Aufstreichen auf Thonplatten von anhaftendem Oel befreit und nach dem Auswaschen mit Aether aus Wasser umkry-

stallisirt. So wird es in prachtvollen, glasglänzenden, zu Büscheln gruppirten Prismen vom Schmelzpunkt 164.5° erhalten, welche in Alkohol und in heissem Wasser sehr leicht, beträchtlich schwieriger in kaltem Wasser, garnicht in Aether löslich sind. Eine von Hrn. Schieffelin ausgeführte Stickstoffbestimmung ergab:

Ber. für $C_{10}H_{11}N(CH_3)_3J$		Gefunden
N	4.42	5.08 pCt.

In circa 25 procentiger Salzsäure gelöst und mit einer concentrirten Natriumnitritlösung (im Verhältniss von 1 : 1 Molekül) bei 0° versetzt, gibt α-Tetrahydrodimethylnaphtylamin eine gelbe, harzige Ausscheidung, welche sich bei längerem Stehen (in Eiswasser) wieder löst. Die gelbe Flüssigkeit enthält das *p*-Nitrosoderivat



,

welches sich auf Zusatz von Natriumacetat in gelben, bald schmutzigbraun werdenden Oeltröpfchen ausscheidet. Die Substanz wurde wegen Substanzmangel zwar nicht rein isolirt, ihre Gegenwart aber durch Reduction mittels Zink und Salzsäure erwiesen. Die dadurch erzeugte, farblose Lösung zeigt nämlich das charakteristische Verhalten aromatischer *p*-Diamine: Sie gibt mit salzsaurem Anilin und Kaliumbichromat eine grüne Indaminlösung, deren Farbe beim Erwärmen in die rothe der Saffranine umschlägt. Mit Eisenchlorid und Schwefelwasserstoff entsteht eine tiefgrüne Färbung.

Oxydation.

3 g Tetrahydro-α-dimethylnaphtylamin wurden in 2 L Wasser suspendirt, auf 30—40° erwärmt und tropfenweis mit einer 3 proc. Lösung von 10 g Kaliumpermanganat versetzt. Die Aufarbeitung — nach bekannter Methode ausgeführt — lieferte eine beim Abdestilliren des Aethers in glasglänzenden Nadeln hinterbleibende Säure, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser den constanten Schmelzpunkt 149.5° zeigte und auch sonst keine der charakteristischen Eigenschaften der Adipinsäure vermissen liess. Auch hier wurde das eigenthümliche Verhalten des Kupfersalzes beobachtet, welches sich als blaugrüner, voluminöser Niederschlag abschied, bei mehrtägigem Stehen unter Wasser aber in die schweren, himmelblauen Krystalle der wasserreicheren Modification überging.

München, im Mai 1889.

258. Eug. Lellmann und R. Schwaderer: Ueber Piperideïn und Dipiperideïn.

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

(Eingegangen am 11. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Aus der Reihe der Tetrahydropyridine oder Piperideïne haben wir durch die Untersuchungen A. W. Hofmann's[1]) und die Ladenburg's[2]) einige Repräsentanten kennen gelernt, die zum grössten Theile nach der von Hofmann angegebenen Methode dargestellt wurden, nämlich durch Behandlung der Hexahydropyridine mit Brom in alkalischer Lösung. Die Constitution aller dieser homologen Piperideïne blieb einstweilen unbekannt, sowie auch das typische Piperideïn selbst, welches die Theorie in drei Isomeren voraussehen lässt. Es scheint, als ob die Hofmann'sche Methode, auf das Piperidin angewandt, nur schwer zum Ziele führe.

Unter diesen Umständen schien es interessant zu sein, die Darstellung eines Piperideïns aus dem früher von Lellmann und Geller[3]) beschriebenen Piperylenchlorstickstoff durch Behandlung mit Alkali zu versuchen. Der Eine[4]) von uns hat in einer vorläufigen kurzen Mittheilung erwähnt, dass bei dieser Reaction eine gut krystallisirende Base gewonnen werde, die indessen von vornherein auf Grund ihrer physikalischen Eigenschaften nicht als das erhoffte Piperideïn angesehen wurde. Doch hier möge erst eine Beschreibung unserer Versuche folgen.

Das Ausgangsproduct für unsere Untersuchungen, das Chlorpiperidin, haben wir nach der schon früher angedeuteten Methode, welche ungefähr 200 g an einem Tage bequem liefert, dargestellt, indem wir eine Lösung von Piperidin in dem zweifachen Volumen Wasser in eine siedende Chlorkalklösung, die sich in einer weitbauchigen Retorte befand, fliessen liessen. Das Destillationsproduct wird im Scheidetrichter getrennt und die wässerige Flüssigkeit, welche in der Regel etwas unangegriffenes Piperidin enthält, wieder zum Verdünnen neuer Piperidinmengen benutzt. Das Chlorpiperidin wird hierauf einige Male mit Wasser bis zur neutralen Reaction gewaschen und befindet sich dann in einem für die weitere Verarbeitung geeigneten Zustande[5]).

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 5 und 109.

[2]) Diese Berichte XIV, 1347; XX, 1645.

[3]) Diese Berichte XXI, 1922.

[4]) Lellmann, diese Berichte XXI, 1924.

[5]) Oskar Bally (diese Berichte XXI, 1775) hat die Substanz in ähnlicher Weise fast gleichzeitig dargestellt.

Wir liessen nun zu 560 g zehnprocentiger alkoholischer Kalilauge, welche im Wasserbade unter Rückfluss erhitzt wurde, 95 g des Chlorpiperidins unter Umschütteln allmählich hinzufliessen; der Eintritt der Reaction zeigte sich durch sofortige Abscheidung von Chlorkalium an. Nach der Vereinigung der Reagentien wurde noch eine kurze Zeit erhitzt, bis der intensive Geruch des Chlorpiperidins verschwunden war, und hierauf der Alkohol soweit als möglich abdestillirt. Mit dem Alkohol geht eine kleine Menge regenerirten Piperidins über, wie wir durch die Analyse (Gefunden 29.24 pCt., Berechnet 29.16 pCt. Chlor) und den Schmelzpunkt des Chlorhydrats 241° festgestellt haben. Im Kolben hinterbleibt neben Chlorkalium ein dickes braunes Oel, welches nach Zusatz von Wasser behufs Entfernung des Salzes auf der Lösung schwimmt und leicht davon getrennt werden kann; man schüttelt diese noch mit Aether aus, vereinigt die ätherischen Auszüge mit dem Oel und trocknet das Ganze mit geglühter Pottasche. Nach dem Abdestilliren des Aethers wurde der dickflüssige Rückstand aus einer Retorte im Vacuum der Destillation unterworfen: hierbei zeigten sich nun sehr merkwürdige Erscheinungen.

Unter 130° gingen nur sehr wenige Tropfen über, die zum Theil aus Aether, vielleicht auch aus etwas Piperidin bestanden; von da an stieg unter fortwährender Destillation eines hellgelben Oeles das Thermometer ganz langsam und gleichmässig auf 220°, so dass wir glaubten, es mit einem Gemisch von mehreren Körpern zu thun zu haben. Es war bis dahin ungefähr der dritte Theil der Substanz übergegangen. Die Vorlage wurde nun gewechselt und die Retorte, deren Inhalt sich inzwischen abgekühlt hatte, von Neuem angeheizt; auch dieses Mal fing das Sieden wieder gegen 130° an und wurde in derselben Weise wie oben bis gegen 220° fortgesetzt. Das Product stellte wiederum ein gelbes Oel dar. Die ganze Operation liess sich genau mit demselben Erfolge noch ein drittes Mal ausführen; dann war der Retorteninhalt fast ganz erschöpft und bestand in einem dunkelgefärbten, dickflüssigen Rückstande.

Die drei Fractionen fingen nun nach kurzem Stehen an, Krystalle abzuscheiden und erstarrten nach mehreren Tagen zum grössten Theil zu wohl ausgebildeten Individuen. Diese wurden abgesaugt, wohl abgepresst und auf ihren Schmelzpunkt geprüft: derselbe lag in allen Fällen bei 60—61°. Die abgesaugte Mutterlauge erstarrte nach und nach vollständig.

Als nun die abgeschiedenen Krystalle wiederum der Destillation unter den oben geschilderten Bedingungen unterworfen wurden, zeigten sich genau dieselben Erscheinungen noch einmal. Unter diesen Umständen war an ein Gemisch von Substanzen nicht mehr zu denken, es lag vielmehr eine Base vor, welche keinen festen Siedepunkt besass und sich, wie es schien, innerhalb gewisser

Grenzen bei jeder beliebigen Temperatur destilliren liess. Wir haben in der That bei einem besonderen Destillationsversuche, als die Temperatur auf 190° gestiegen war, sie dort durch Regulirung der Wärmezufuhr lange Zeit constant erhalten können, ohne dass die Destillation merklich nachgelassen hätte.

Diese Eigenschaft haben wir noch genauer untersucht und die reine krystallisirte Substanz aus einem Gefässe, welches sich in dem Dampfe von siedendem Pseudocumol befand, im Vacuum destillirt. Während das im Dampfe des Kohlenwasserstoffs befindliche Thermometer 147—150° zeigte, schwankte das von den Dämpfen der Base umspülte zwischen 60—63°; allerdings vollzog sich das Uebergehen so langsam, dass wohl eher von einer Verdunstung als von einer Destillation geredet werden konnte. Wurde indessen als Heizmittel der Dampf von siedendem Anilin verwandt, so erfolgte die Destillation erheblich schneller, und zwar constant bei 86,5°.

Es zeigt sich also, dass die Destillationstemperatur lediglich von der zugeführten Wärmemenge abhängig ist, und dass demnach das Destilliren der Base kein einfacher physikalischer Vorgang sein kann, sondern mit chemischen Complicationen, welche sich unten näher erörtert finden, verbunden sein muss.

Bemerkt sei noch, dass die Base beim Destilliren unter Atmosphärendruck sich ebenso verhält, nur zeigen die Destillate in diesem Falle eine erhebliche Erstarrungsträgheit.

Lässt man eine gut gekühlte Mischung von Chlorpiperidin mit alkoholischem Kali im Eisschrank stehen, so erfolgt die Reaction unter Abscheidung von grossen Chlorkaliumkrystallen sehr langsam, erst nach mehreren Tagen verschwindet der Geruch des Chlorderivates. Im Uebrigen unterscheidet sich der Verlauf der Reaction in keiner Weise von demjenigen bei höherer Temperatur. In beiden Fällen kommt die Ausbeute der von der Theorie verlangten sehr nahe.

Hier seien zuerst die Belege für die Zusammensetzung der Base angeführt:

I. 0.2092 g der über Phosphorsäureanhydrid getrockneten Base ergaben 0.550 g Kohlendioxyd und 0.2004 g Wasser.

II. 0.2080 g lieferten ebenso 0.5502 g Kohlendioxyd und 0.1984 g Wasser.

	Ber. für C_5H_9N	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	72.23	71.76	72.14	pCt.
H	10.86	10.66	10.62	»

Es ergab sich also die procentische Zusammensetzung eines Piperideïns, C_5H_9N, doch sprach der relativ hohe Schmelzpunkt der Base nicht für die Molecularformel C_5H_9N, sondern für ein Vielfaches derselben. Es war daher geboten, das Moleculargewicht festzustellen, und wir haben zu diesem Zwecke uns zuerst der einfachen

Methode von Victor Meyer bedient. Wir erhielten in drei Versuchen die Zahlen 88.6, 91.1 und 87.9, also im Mittel 89.2, während sich für die Formel C_5H_9N der Werth 83 berechnet; diese Versuche wurden bei ungefähr 300° in einer Wasserstoffatmosphäre ausgeführt, jedoch erhielten wir auch noch bei 230° ein befriedigendes Resultat, nämlich 87, während bei der Verwendung von Benzoësäuremethylester als Heizflüssigkeit die Temperatur 200° nicht mehr ausreichte, da sie das Molekülgewicht 172 ergab; hierbei war ungefähr die Hälfte der Substanz unvergast geblieben.

Ausserdem haben wir das Moleculargewicht nach Hofmann in der Barometerlehre ermittelt und bei Anwendung von Anilindampf 86.6, von Nitrobenzoldampf 83.26 gefunden, während Pseudocumol schon nicht mehr ausreichte und das Moleculargewicht 109.2 ergab; ein Theil der Base war hierbei unvergast geblieben.

Es kann hiernach keinem Zweifel unterliegen, dass der Base im Dampfzustande wirklich das Molekülgewicht 83 zukommt.

Ueber die Grösse des Moleküls der festen Verbindung in Lösung gab eine Bestimmung nach Raoult, in Eisessig ausgeführt, Aufschluss:

Gewicht der Substanz	1.0014 g
Gewicht des Eisessigs	100.02 »
Depression	0.22°

Hieraus berechnet sich 177.4, während Formel $(C_5H_9N)_2$ 166 verlangt; das Moleculargewicht der festen Verbindung ist also doppelt so gross, wie das der dampfförmigen. Nimmt man an, dass die Base als Acetat in Lösung vorhanden ist, so findet man aus obigen Zahlen das Moleculargewicht 307.9, während das Salz $(C_5H_9N . C_2H_4O_2)_2$ 286 verlangt. Dass der festen Base in der That das Molekülgewicht 166 zukommt, haben wir, wie sich unten beschrieben findet, auch noch auf einem chemischen Wege nachweisen können.

Die reine, bei 61° schmelzende Verbindung würde demnach als Dipiperideïn, $C_{10}H_{18}N_2$, zu bezeichnen sein, und da die Substanz im Dampfzustande sich dissociirt, so erklären sich durch diesen Vorgang die oben beschriebenen, auffälligen Destillationserscheinungen.

Ob das Dipiperideïn als solches im Dampfzustande überhaupt existiren kann, erscheint uns fraglich; sehr wahrscheinlich ist eine Verdampfung nur auf Grund einer vorher erfolgten Spaltung in Piperideïn möglich. Um diese Spaltung zu einer völligen zu machen, scheint, nach den oben beschriebenen Destillations- und Dampfdichteversuchen zu schliessen, unter Atmosphärendruck eine Temperatur von ungefähr 230°, im Vacuum eine solche von angenähert 182° erforderlich zu sein.

Von den übrigen Eigenschaften des Dipiperideïns sind die nachstehenden ermittelt worden.

Die Verbindung löst sich schwer in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig und Chloroform, konnte jedoch aus

allen diesen Mitteln nicht krystallisirt gewonnen werden, sie blieb vielmehr als ein erst allmählich erstarrendes Oel zurück. Eine kalte Lösung des Dipiperideïns in verdünnten Alkalien trübt sich beim Erhitzen und wird beim Abkühlen wieder klar. Die Base ist mit Wasserdämpfen in geringem Masse flüchtig. In allen Säuren löst sich das Dipiperideïn leicht auf, zieht indessen keine Kohlensäure aus der Luft an, kann also in Bezug auf Basicität nicht annähernd mit dem Piperidin verglichen werden. Die salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid keinen Niederschlag, wohl aber mit Goldchlorid eine ölige Fällung. Die wässrige Lösung der Base liefert einen gelatinösen Niederschlag mit Zinkchlorid, eine weisse schwere Fällung mit Sublimat, die das Quecksilber zum Theil in Oxydulform enthält und sich beim Erwärmen schwärzt, zumal wenn kein Ueberschuss an Sublimat vorhanden ist; mit Zinnchlorid erhält man keine Fällung. Das Pikrat ist ölig und konnte nicht krystallisirt gewonnen werden.

Diese Base besitzt je nach der eingeathmeten Menge einen verschiedenen Geruch: in grösseren Quantitäten riecht sie nicotinartig und kratzt bisweilen im Schlunde, während sie in bedeutender Verdünnung einen ausgesprochenen Spermageruch besitzt.

Da wir die Verbindung aus keinem Lösungsmittel in Krystallen erhalten konnten, so haben wir diejenigen, welche sich aus der frisch destillirten Verbindung in einem gleichmässig kühlen Raume ausschieden, so sorgfältig als möglich von der anhaftenden dicklichen Flüssigkeit durch Abtupfen mit Papier befreit und Hrn. Prof. Hintze in Breslau übergeben. Derselbe hatte die dankenswerthe Freundlichkeit, die Krystalle durch Hrn. E. Jenssen untersuchen zu lassen und uns folgende Daten mitzutheilen:

»Die weisslichen durchscheinenden Krystalle sind wahrscheinlich monosymmetrisch.« Die auftretenden Formen können gedeutet werden als $m = (110)\ \infty P$, $b = (010)\ \infty \bar{P} \infty$, $q = (011)\ \bar{P} \infty$. Die matten und rauhen Flächen gestatten nur annähernde Messungen.

$$m : m = (110)\ (1\bar{1}0) = 48^0\ 40'$$
$$m : b = (110)\ (010) = 65^0\ 40'$$
$$b : q = (010)\ (011) = 46^0\ 20'$$
$$q : q = (011)\ (0\bar{1}1) = 87^0\ 20'$$
$$m : q = (110)\ (011) = 56^0\ \ 6',$$

woraus folgen würde:

$$a : b : c = 0.49695 : 1 : 1.0489$$
$$\beta = 65^0\ 30'\ 20''.$$

Eine positive Hemipyramide 0 erhält aus der Zone (110) (011) und der ganz ungefähren Messung $q : o = 54^0$ das Symbol $o = (\bar{1}12)\,{}^1/_2P$, welches verlangt $q : o = 52^0\ 33'$.

Die Ebene der optischen Axen steht senkrecht auf der Symmetrieebene und geht ungefähr den Verticalen parallel. Die Symmetrieaxe ist die erste Mittellinie und Axe der grössten Elasticität. Der Winkel der optischen Axen konnte ziemlich genau gemessen werden:

	Li	Na	Tl
2 Ha	79° 6′	78° 50′	78° 41′
daraus			
2 E	137° 42′	137° 30′	137° 38′

Dis Bestimmungen sind unter meiner Leitung von Herrn E. Jenssen ausgeführt; doch möchte ich ausdrücklich wiederholen, dass ich dieselben nur als ungefähre Anhaltspunkte für eine etwaige Wiedererkennung des Körpers gelten lasse.«

Constitution des Dipiperideïns und des Piperideïns.

Es handelte sich nun um die Ermittlung der Constitution des Dipiperideïns und des dieser Base zu Grunde liegenden Piperideïns.

In erster Linie musste festgestellt werden, ob die Base primärer, secundärer oder tertiärer Natur sei; dass Letzteres nicht zutrifft, ergab sich sogleich aus der intensiven Erwärmung beim Zusammenbringen der Substanz mit Acetanhydrid. Dass aber auch keine primäre Base vorlag, konnte aus dem Ausbleiben der Isonitrilreaction gefolgert werden. Das eine Stickstoffatom des Dipiperideïns war also zweifellos secundärer Art; für das zweite blieben immerhin zwei Möglichkeiten: es konnte sowohl secundärer wie tertiärer Natur sein, darüber gaben die Hofmann'schen Reactionen keinen Aufschluss.

In diesem Falle leistete nun die Senfölmethode, welche der Eine[1]) von uns vor einigen Jahren angegeben hat, gute Dienste.

Verhalten des Dipiperideïns gegen Phenylsenföl.

Dipiperideïn und Phenylsenföl lagern sich leicht zu gleichen Molekülen unter folgenden Bedingungen zusammen: Man löst 10 g der Base in absolutem Alkohol und giebt 8.5 g Phenylsenföl, ebenfalls mit absolutem Alkohol gemischt, hinzu. Nach etwa 24 Stunden findet man den Boden und die Wände des Gefässes mit weissen, harten, warzenartigen Krusten bedeckt, die man von der Flüssigkeit trennt, zerreibt und aus heissem absoluten Alkohol umkrystallisirt. Beim langsamen Erkalten der Lösung schiessen prächtige, seideglänzende, farblose Nadeln an, welche bei 143—144° unter Bräunung

[1]) Lellmann, Ann. 221, 1; 228, 243, 248. Lellmann und Würthner, das. 228, 199.

glatt schmelzen. Eine Schwefelbestimmung ergab, dass Dipiperideïn und Phenylsenföl sich zu gleichen Molekülen vereinigt hatten:

0.3802 g des Harnstoffs lieferten 0.2850 Baryumsulfat.

	Berechnet für $C_{17}H_{23}N_3S$	Gefunden
S.	10.64	10.30 pCt.

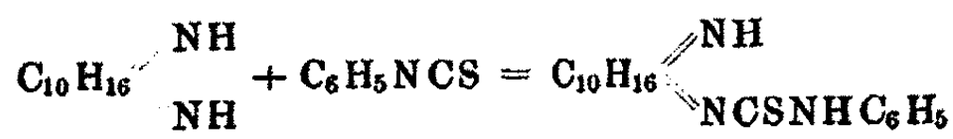
Der Thioharnstoff ist ziemlich löslich in wässrigem Alkohol, leicht löslich in absolutem, schwer löslich in Aether. In verdünnter, kalter Salzsäure löst er sich ohne Zersetzung und fällt mit Alkalien wieder aus; die salzsaure Lösung giebt mit Sublimat und Platinchlorid Niederschläge. Beim Erhitzen mit Säuren wird Senföl abgespalten.

Die Existenz dieses Harnstoffes beweist, dass dem Dipiperideïn in der That die Formel $C_{10}H_{18}N_2$ zukommt.

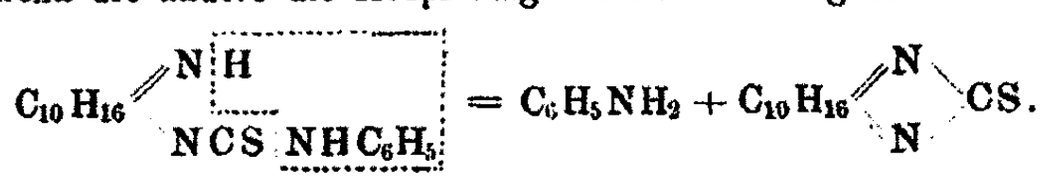
Beim Schmelzen unterliegt die Substanz einer Zersetzung unter Abspaltung von Anilin nach der Gleichung:

$$C_{17}H_{23}N_3S = C_6H_5NH_2 + C_{11}H_{16}N_2S$$

und dieser Zerfall ist nur dann denkbar, wenn das Dipiperideïn zwei Imidogruppen enthält, von denen die eine zur Bindung des Senföls dient:



während die andere die Abspaltung von Anilin ermöglicht:

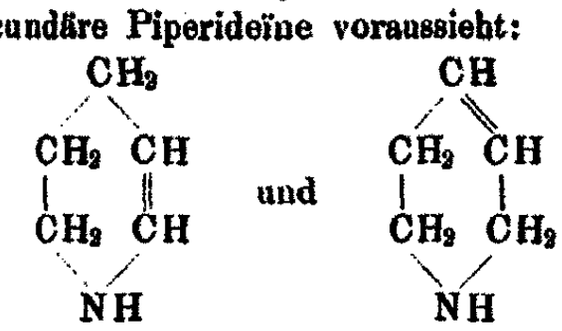


Um das Anilin nachzuweisen, haben wir einige Gramme des Harnstoffs in einem knieförmig gebogenen, einseitig geschlossenen Rohr im auf 150° erhitzten Schwefelsäurebade geschmolzen und nach beendigter Zersetzung die Temperatur auf 190° gesteigert, um das Anilin abzudestilliren; dieses ging in reichlichen Mengen und, wie es schien, völlig rein über. Wir haben dasselbe durch Bildung von Thiocarbanilid und Tribromanilin identificirt.

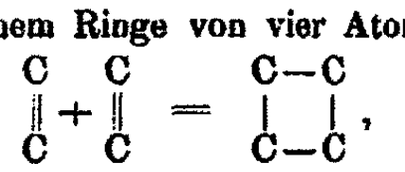
Mit der Reindarstellung des Rückstandes, vermuthlich $C_{11}H_{16}N_2S$, sind wir nicht so glücklich gewesen; diese Substanz erleidet beim Erhitzen (vielleicht durch Einwirkung des gebildeten Anilins) weitere Zersetzungen, die sich durch Entwicklung von Schwefelwasserstoff verrathen, und so fielen unsere Schwefelbestimmungen um einige Procent zu niedrig aus. Da die Verbindung, welche sich nicht krystallisirt gewinnen liess, ein besonderes Interesse nicht verdiente, so haben wir vorläufig auf weitere Reinigungsversuche verzichtet.

Als Resultat steht fest, dass das Dipiperideïn eine Diimidobasis ist, und dass es demnach sehr wahrscheinlich aus zwei Molekülen

secundären Piperideïns durch Polymerisation entstanden ist. Da die Theorie zwei secundäre Piperideïne voraussieht:

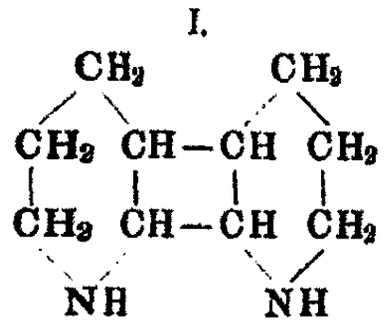


von denen jedes, dadurch dass sich zwei Paare der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome zu einem Ringe von vier Atomen zusammenlagern:

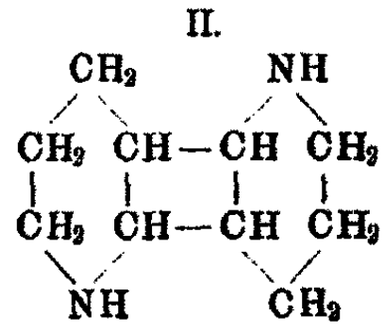


zwei Dipiperideïne bilden könnte, so sind im Ganzen vier Dipiperideïnformeln denkbar:

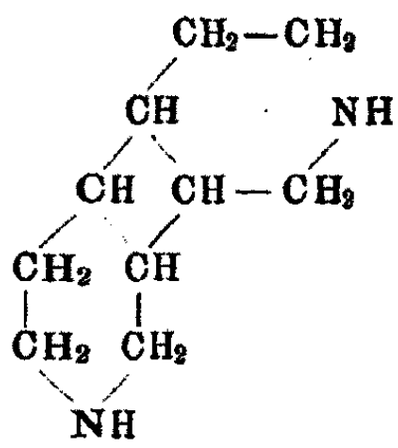
I.



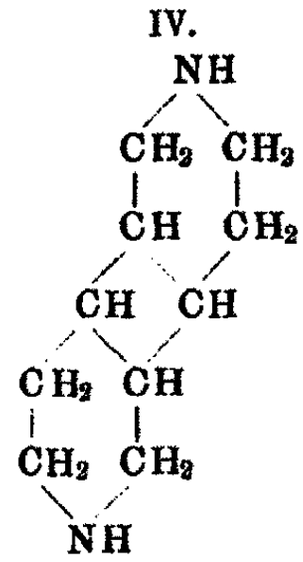
II.



III.



IV.



Von diesen Formeln ist nun die erste bei weitem die wahrscheinlichste, wenn man die Leichtigkeit berücksichtigt, mit welcher der beschriebene Thioharnstoff Anilin abspaltet. Aus den oben citirten Untersuchungen des Einen von uns ergiebt sich, dass die Additionsproducte von gleichen Molekülen Phenylsenföl und Phenylendiamin, sofern dieselben der Ortho- oder Parareihe angehören, beim Erhitzen leicht Anilin abspalten, also dann, wenn die beiden Amidogruppen des Diamins als an mit einander verbundenen Kohlenstoffatomen haftend gedacht werden können, und dieses ist ja nur bei der Formel I der Fall.

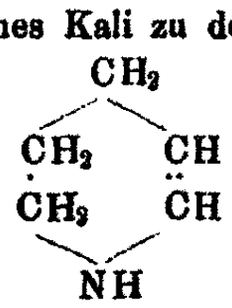
Zieht man es aber vor, das Dipiperideïn mit den fetten Diaminen zu vergleichen, so ergiebt sich hier mit ziemlicher Sicherheit, dass die beiden Stickstoffatome mit benachbarten Kohlenstoffatomen verbunden sind, wie dieses im Aethylendiamin der Fall ist, denn nur das Additionsproduct dieser letzteren Base mit Phenylsenföl erleidet beim Schmelzen Zersetzung unter Abspaltung von Thiocarbanilid, während das analoge Derivat des Trimethylendiamins unverändert geschmolzen werden kann. Die Additionsproducte von einem Molekül Phenylsenföl an Aethylendiamin und Trimethylendiamin sind allerdings bisher nicht dargestellt worden, es ist indessen sehr wahrscheinlich, dass dieselben sich wie die Diadditionsproducte verhalten werden, wie dieses auch bei aromatischen Diaminen der Fall ist.

Wir haben selbstverständlich versucht, das Additionsproduct von zwei Molekülen Phenylsenföl an Dipiperideïn darzustellen, um dessen Verhalten mit dem analogen Derivat aus Aethylendiamin zu vergleichen, haben aber den reinen Körper nicht isoliren können und zwar wohl aus dem Grunde, weil er sich einerseits schwierig bildet und andererseits leicht zersetzt. So kann man den oben beschriebenen Harnstoff aus gleichen Molekülen Dipiperideïn und Phenylsenföl im siedenden Wasserbade in überschüssigem Phenylsenföl auflösen, ohne dass eine Reaction erfolgt: die Substanz krystallisirt beim Erkalten unverändert aus. Bei höherer Temperatur erfolgt allerdings eine Einwirkung, wie man an dem Braunwerden der Reactionsmasse und an dem Verschwinden der Krystallisationsfähigkeit erkennt, es gelang indessen nicht, aus dem Gemisch irgend einen anderen charakterisirten Körper zu gewinnen als Thiocarbanilid. Allein das Auftreten dieser Substanz macht es wahrscheinlich, dass die Bildung des vergeblich gesuchten Harnstoffes vorausgegangen ist, welcher sich dann folgendermaassen zersetzt haben würde:

$$C_{10}H_{16}\begin{cases}N\,\boxed{CSNHC_6H_5}\\N\,\boxed{CS\,NHC_6H_5}\end{cases} = CS(NHC_6H_5)_2 + C_{10}H_{16}\begin{cases}N\\N\end{cases}CS.$$

Dieses Verhalten würde sich ganz dem des Aethylendiamins anschliessen, auch insofern, als es auch bei diesem nicht gelang, das neben dem Thiocarbanilid vermuthete Spaltungsstück rein darzustellen.

Aus diesen Gründen scheint uns die Wahl zwischen den oben aufgestellten Formeln für das Dipiperideïn auf die erste fallen zu müssen, und daraus ergiebt sich auch, dass die Zersetzung des Chlorpiperidins durch alkoholisches Kali zu dem secundären Diperideïn:



führt, welches aber nur im Dampfzustande bestehen kann.

In einer einfachen Abspaltung von Salzsäure besteht die Reaction also offenbar nicht; berücksichtigt man aber, dass das Chlorpiperidin stark wasserstoffentziehend wirkt, wie sich aus dem Verhalten gegen Salzsäure ergiebt [1]):

$$C_5H_{10}NCl + 2HCl = C_5H_{10}NH.HCl + Cl_2,$$

und erinnert man sich, dass bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Chlorpiperidin etwas Piperidin zurückgebildet wird, so kommt man der Wirklichkeit vielleicht nahe, wenn man annimmt, dass zuerst ein Molekül des Chlorpiperidins einem anderen Wasserstoff entzieht:

$$2C_5H_{10}NCl = C_5H_{10}NH.HCl + C_5H_8NCl$$

unter Bildung von Piperidinchlorhydrat und dem hypothetischen Chlorpiperideïn und dass letzteres hierauf aus einem dritten Molekül Chlorpiperidin Wasserstoff fortnimmt unter Erzeugung von Piperideïnchlorhydrat und einem neuen Molekül Chlorpiperideïn:

$$C_5H_8NCl + C_5H_{10}NCl = C_5H_8NH.HCl + C_5H_8NCl$$

u. s. w. Nachdem sich also erst ein Molekül Piperidin gebildet hätte, wäre die Möglichkeit der Entstehung von beliebig vielen Molekülen Piperideïn durch einen continuirlichen Process gegeben.

Dass unsere Reaction allgemeinerer Art ist, ergiebt sich aus ihrer Anwendbarkeit auf das Coniin; die Methode soll daher noch an mehreren Homologen des Piperidins geprüft werden. So weit die Erfahrungen bis jetzt reichen, scheint das geschilderte Verfahren der Wasserstoffentziehung aus Piperidinen der Behandlung mit Brom in alkalischer Lösung in mancher Hinsicht vorzuziehen zu sein; namentlich insofern, als es reinere, von Isomeren und anderen Verbindungen freie (was ja allerdings unter Umständen auch unerwünscht sein kann) Piperideïne liefert; wenigstens ergab sich dieses bei der nach beiden Methoden ausgeführten Darstellung des γ-Coniceïns.

Wir haben übrigens noch die

Einwirkung von Bromkalk auf Piperidin

einer kurzen Untersuchung unterworfen und hierbei einen dem Chlorpiperidin ganz ähnlichen gebromten Körper erhalten.

Wir setzten zu 300 g mit Wasser angerührten Kalkhydrats unter Umschütteln 130 g Brom und liessen zu diesem in einer Retorte befindlichen Gemisch langsam eine Lösung von Piperidin in Wasser hinzufliessen, während gleichzeitig ein Dampfstrom durch die Retorte geleitet wurde. In der Vorlage sammelte sich unter dem Wasser ein gelbliches Oel an, welches von ersterem getrennt, durch wiederholtes Waschen mit Wasser von etwas Piperidin befreit und schliess-

[1]) Diese Berichte XXI, 1924.

lich mit Chlorcalcium getrocknet wurde. Die Zersetzung dieses zweifellos als **Brompiperidin**, $C_5H_{10}NBr$ anzusehenden und schon von **Hofmann** aus Piperidin, Brom und Kalilauge gewonnenen Körpers verläuft schneller als die des analogen Chlorderivates, jedoch im im gleichen Sinne: es scheiden sich reichliche Mengen von farblosen Nadeln aus, die wir durch Abpressen von einer braunen Mutterlauge befreiten und zur Reinigung aus Aetheralkohol umkrystallisirten. Der Schmelzpunkt lag bei 234°; ebenda schmilzt auch das aus Piperidin und Bromwasserstoffsäure dargestellte Piperidinbromhydrat. Uebrigens war die Ausbeute an gebromtem Producte erheblich schlechter als an Chlorpiperidin.

Eine Quantität des durch wiederholtes Waschen mit Wasser gereinigten Brompiperidins haben wir mit alkoholischem Kali in der Hitze zerlegt, sodann nach dem Verschwinden des intensiven Geruches den Alkohol abdestillirt und den Rückstand mit Wasser versetzt. Hierbei schied sich ein Oel ab, welches ganz den Geruch des Dipiperideïns besass und nach dem Aufnehmen mit Aether und Verdunsten des Lösungsmittels allmählich Krystalle absetzte, welche von denen des Dipiperideïns nicht unterschieden werden konnten. Der nicht erstarrte Theil gab übrigens mit Sublimat nur einen relativ schwachen Niederschlag, so dass neben dem Dipiperideïn vielleicht noch andere Basen entstanden waren. Doch wollen diese vorläufigen Versuche, die nicht mehr in den Rahmen der vorliegenden Arbeit gehören, nicht als maassgebende betrachtet sein.

259. Eug. Lellmann und R. Schwaderer: Ueber einige Derivate des Piperideïns und des Dipiperideïns.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 11. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Im Nachstehenden soll das Verhalten des in der vorigen Abhandlung beschriebenen Dipiperideïns gegen einige Reagentien geschildert werden.

Verhalten des Dipiperideïns gegen Salzsäure.

Dampft man eine schwach salzsaure Lösung des Dipiperideïns auf dem Wasserbade zur Trockne, so hinterbleibt eine bräunlichgelbe, unkrystallinische Masse, die beim Verweilen an der Luft Wasser an-

zieht und zerfliesst; lässt man aber eine solche Lösung, statt sie einzudampfen, über Schwefelsäure und Kalk stehen, so wachsen nach mehreren Tagen vom Rande des Gefässes aus farblose Krystalle in die stark concentrirte Flüssigkeit hinein und erfüllen dieselbe allmählich ganz. Den Krystallbrei haben wir auf einem Thonteller getrocknet, die resultirenden zarten Blättchen, welche leidlich luftbeständig sind, über Phosphorsäureanhydrid bis zur Gewichtsconstanz aufbewahrt und analysirt:

I. 0.3334 g gaben 0.3462 g Chlorsilber.
II. 0.3156 g gaben 0.3302 g Chlorsilber.

	Berechnet für $C_{10}H_{18}N_2(HCl)_2 + 2H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.
Cl	25.78	25.67	25.87 pCt.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes haben wir eine über Phosphorsäureanhydrid getrocknete Probe erhitzt. Bis gegen 70° änderte das Salz sein Aussehen nicht; von da an sinterte es etwas zusammen und wurde gelblich, doch erst bei 120° wurde der von der Theorie verlangte Gewichtsverlust erreicht:

0.5256 g verloren 0.0690 g Wasser.

	Berechnet für $C_{10}H_{18}N_2(HCl)_2 + 2H_2O$	Gefunden
H_2O	13.09	13.12 pCt.

Die mit der entwässerten Substanz ausgeführte Chlorbestimmung wies darauf hin, dass auch geringe Mengen Salzsäure entwichen waren:

0.4562 g lieferten 0.5337 g Chlorsilber.

	Berechnet für $C_{10}H_{18}N_2(HCl)_2$	Gefunden
Cl	29.66	28.90 pCt.

Das wasserhaltige Salz schmilzt bei sehr vorsichtigem Erwärmen bei 150°; erhitzt man schnell, so erfolgt die Verflüssigung schon gegen 80°.

Aus der unten beschriebenen Reduction des Dipiperideïns zu Piperidin in saurer Lösung sind wir geneigt zu folgern, dass in dem beschriebenen Salze nicht das Dipiperideïndichlorhydrat, sondern vielmehr das Piperideïnchlorhydrat, $C_5H_9N.HCl + H_2O$, vorliegt, und haben, um für unsere Ansicht noch eine Stütze zu gewinnen, das Salz der Raoult'schen Molekulargewichtsbestimmung unterworfen, obwohl man allerdings über die Berechtigung der Methode in diesem Falle im Zweifel sein könnte.

Wir wandten an 0.9971 g des wasserhaltigen Salzes und 100.00 g Eisessig und beobachteten sofort nach erfolgter Auflösung die De-

pression 0.25°. Hieraus berechnet sich das Molecülgewicht 155, während die Formel $C_5H_9N.HCl + H_2O$ 137.5 verlangt.

Die Depression blieb indessen nicht constant: nach zwei Stunden betrug dieselbe 0.36 und nach drei gar 0.40; bei weiterem Stehen wurde sie noch grösser. Man kann diese Erscheinungen vielleicht so deuten, dass bei der ersten Beobachtung der Depression in der That das Molekül $C_5H_9N.HCl.H_2O$ noch unverändert war, während durch längere Einwirkung des Eisessigs allmählich Wasser abgehalten wurde.

Wir legen, wie gesagt, keinen grossen Werth auf diese Beobachtungen, doch spricht für unsere Annahme ausser der Reduction zu Piperidin in saurer Lösung noch der Umstand, dass auch, wie unten angegeben ist, das Di-(*p*-nitrobenzylpiperideïn) beim Auflösen in Salzsäure in *p*-Nitrobenzylpiperideïn gespalten wird. Versetzt man eine Lösung des Chlorhydrats mit Alkali, so scheidet sich, wie nicht anders erwartet werden konnte, wieder Dipiperideïn ab.

Lässt man eine Lösung der Base in einer molecularen Menge verdünnter Salzsäure über Schwefelsäure verdunsten, so hinterbleibt das Dipiperideïnmonochlorhydrat als gelbe, amorphe, äusserst hygroskopische Masse, welche vorläufig nicht näher untersucht wurde.

Verhalten des Dipiperideïns gegen Essigsäureanhydrid.

Da das Dipiperideïn zu der Gruppe der Diimidobasen gehört, so müssen in demselben zwei durch Alkyl- und Säurereste vertretbare Wasserstoffatome vorhanden sein; unsere darauf bezüglichen Versuche bestätigten diese Erwartungen.

Wir erhitzten 5 g Dipiperideïn mit 9 g Acetanhydrid eine halbe Stunde lang unter Rücklauf gelinde auf freiem Feuer und unterwarfen dann die braunrothe Flüssigkeit der fractionirten Destillation. Zuerst gingen Essigsäure und Acetanhydrid über, und dann folgte eine grössere Quantität zwischen 200 — 230°, aus welcher sich mühelos ein fast farbloses, constant siedendes Product vom Siedepunkt 219—220° isoliren liess. Dass übrigens die Acetylirung nicht ohne unerwünschte Nebenreactionen verlaufen war, ergab das Zurückbleiben eines harzigen, dunkelbraunen, sehr hoch siedenden Rückstandes im Siedegefäss.

Ein besseres Resultat erzielten wir nach folgendem Verfahren: 7.6 g Dipiperideïn wurden unter Kühlung allmählich mit 14 g Essigsäureanhydrid versetzt und sodann einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Sodann haben wir mit Wasser verdünnt, mit fester Soda eben bis zum Eintritt der alkalischen Reaction versetzt und dann mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit geglühter Pottasche und dem Abdestilliren des Aethers wurde der Rückstand fractionirt und hierbei neben geringem Vor- und Nachlauf eine Hauptfraction 218—221° gewonnen, welche bei nochmaligem Destilliren fast

ganz von 219.5—220.5° überging. Eine Verbrennung gab Werthe, welche für ein Diacetyldipiperideïn stimmen.

0.2168 g ergaben 0.5355 g Kohlendioxyd und 0.1811 g Wasser.

	Ber. für $C_{14}H_{22}O_2N_2$	Gefunden
C	67.16	67.36 pCt.
H	8.81	9.30 »

Das specifische Gewicht der in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, Wasser eingeschlossen, leicht löslichen Flüssigkeit war bei 16.5° 1.0531, verglichen mit Wasser von 4°.

Der Siedepunkt der Substanz, welcher zu 220° angenommen werden kann, sprach gegen die Molecularformel $C_{14}H_{22}O_2N_2$ und mehr für die Hälfte derselben $C_7H_{11}ON$, zumal wenn man berücksichtigt, dass das nur um 2 Wasserstoffe reichere Acetylpiperidin bei 224° siedet. Man durfte unter diesen Umständen auf den Ausfall einer Raoult'schen Moleculargewichtsbestimmung gespannt sein:

Angewandte Substanz	1.0014 g
Gewicht des Eisessigs	100.00 g
Depression	0.30°

Aus diesen Zahlen ergiebt sich das Moleculargewicht 130.2, während sich für $C_7H_{11}ON$ 126 berechnet. Hiernach kann es wohl keinem Zweifel unterworfen sein, dass die vorliegende Verbindung Acetylpiperideïn, $C_5H_8NCOCH_3$ ist, und dass somit die Einführung der Acetgruppe dem Piperideïn die Fähigkeit, sich zu polymerisiren, nimmt.

Da das Acetylpiperideïn fast ganz den Geruch des Acetylpiperidins besitzt, und weil die Siedepunkte beider Substanzen nicht sehr differiren, so glaubten wir vor Ausführung der Elementaranalyse, letztere Verbindung unter Händen zu haben, und führten zur Entscheidung eine Verseifung der fraglichen Substanz aus. Diese gelang am Besten durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure am Rückflusskühler. Das resultirende Gemisch haben wir mit etwas Wasser verdünnt, auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft, den Rückstand mit Natronlauge übersättigt und sodann mit Aether extrahirt; dieser hinterliess nach dem Verdunsten eine dickflüssige Base, welche dem Geruche und dem übrigen Verhalten nach vom Dipiperideïn nicht unterschieden werden konnte. Es treten also die durch Verseifung des Acetylpiperideïns entstehenden Piperideïnmoleküle wieder zu Dipiperideïn zusammen.

Verhalten des Dipiperideïns gegen *p*-Nitrobenzylchlorid.

Nachdem sich die interessante Thatsache ergeben hatte, dass durch den Eintritt der Acetylgruppe in die Imidogruppen des Dipiperideïns das Doppelmolekül gespalten wird, schien es wünschenswerth zu sein, auch die Einführung von Alkylresten zu studiren.

Wir wählten zu diesem Zwecke das *p*-Nitrobenzylchlorid, da dieses vermöge seines hohen Moleculargewichtes ein bei gewöhnlicher Temperatur festes, krystallisirbares Product erhoffen liess, und in dieser Annahme haben wir uns nicht getäuscht.

Die Einführung des *p*-Nitrobenzylrestes in unsere Base ist eine nicht ganz einfache Operation, und wir haben eine grössere Anzahl von Versuchen mit unbefriedigenden Resultaten gemacht, ehe wir zu dem folgenden durchaus zufriedenstellenden Verfahren gelangten.

Wir haben 2 g der Basis und 4.2 g *p*-Nitrobenzylchlorid in Benzol gelöst und mit einer Lösung von 2.6 g Soda in Wasser unter öfterem Umschütteln im Wasserbade erhitzt und zwar so lange, bis der aus einem Tropfen der Benzollösung nach dem Verdunsten des Lösungsmittels mit Salzsäure und Platinchlorid entstehende Niederschlag nicht mehr an Menge zuzunehmen schien; dieser Zeitpunkt wurde in der Regel nach ungefähr achtstündigem Digeriren erreicht. Sodann trennte man die beiden Flüssigkeiten und extrahirte die Benzollösung wiederholt mit verdünnter Salzsäure. Die so gewonnene saure Flüssigkeit liess mit Ammoniak einen gelben flockigen Niederschlag fallen, welcher nach dem Abfiltriren zur Reinigung mit sehr verdünnter Essigsäure verrieben und wieder filtrirt wurde. Eine Probe des Rückstandes, in verdünnter Salzsäure gelöst, gab mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag, welcher 23.31 pCt. Platin enthielt, während das Platinat des Di-*p*-(nitrobenzylpiperideïns) $(C_5H_8NCH_2C_6H_4NO_2)_2(HCl)_2PtCl_4$ 23.03 pCt. Platin verlangt. Andererseits ergab die essigsaure Lösung mit Salzsäure und Platinchlorid einen Niederschlag mit 24.56 pCt. Platin, also wahrscheinlich mit einem Gehalt von *p*-Nitrobenzyldipiperideïn, dessen grössere Löslichkeit in Essigsäure nicht befremden wird.

Beim Umkrystallisiren der mit Essigsäure gewaschenen Base aus siedendem Alkohol erhielten wir glänzende rubinrothe Nadeln vom glatten Schmelzpunkt 120.5°, deren Analyse folgendes Resultat ergab:

0.2349 g lieferten 0.5711 g Kohlendioxyd und 0.1365 g Wasser.

Ber. f. $(C_5H_8NCH_2C_6H_4NO_2)_2$		Gefunden
C	66.01	66.30 pCt.
H	6.47	6.42 »

Das Moleculargewicht der Verbindung wurde nach Raoult in Benzollösung ermittelt:

Angewandte Substanz	0.9908 g
Gewicht des Benzols	100.00 g
Depression	0.11°.

Hieraus ergiebt sich das Moleculargewicht 441, während sich für das Di-(*p*-nitrobenzylpiperideïn), $(C_5H_8NCH_2C_6H_4NO_2)_2$ die Zahl 436 berechnet.

Es ist also möglich, in das Dipiperideïn zwei *p*-Nitrobenzylreste einzuführen, ohne dass das Molekül wie bei der Acetylirung zerfiele; andererseits ergiebt sich aus den folgenden Beobachtungen, dass auch das Halbmolekül *p*-Nitrobenzylpiperideïn zu existiren vermag.

Löst man das krystallisirte Di-(*p*-nitrobenzylpiperideïn) in verdünnter Salzsäure und fällt wieder durch Ammoniak aus, so erhält man einen Niederschlag, dessen hellgelbe Farbe sich von der dunkelrothen des Ausgangsproductes auffällig abhebt. Bringt man diese Substanz nach dem Trocknen in ein Capillarröhrchen und erwärmt dasselbe langsam, so beobachtet man gegen 35—40° ein Zusammenfliessen zu einer durchsichtigen rothen Masse. Beim Steigern der Temperatur zeigt sich nun ein allmähliches Undurchsichtigwerden der Substanz, welches wohl zweifellos mit Erstarrung verbunden ist, und sodann bei 120° ein erneutes Schmelzen. Berücksichtigt man nun noch den Umstand, dass das *p*-Nitrobenzylpiperidin bei 34° schmilzt[1]), so wird man nicht fehlgehen, wenn man die bei 35—40° schmelzende Substanz als das um 2 H ärmere *p*-Nitrobenzylpiperideïn ansieht, welches bei steigender Temperatur sich zum Doppelmolekül polymerisirt. Man wird annehmen müssen, dass sich schon beim Auflösen des Di-(*p*-nitrobenzylpiperideïns) in Salzsäure diese Spaltung vollzieht.

Die Polymerisation des *p*-Nitrobenzylpiperideïns tritt so leicht ein, dass sich dasselbe nicht lange aufbewahren lässt: bisweilen beobachtet man schon kurz nach dem Ausfällen, dass der noch suspendirte flockige, gelbe Niederschlag unter Annahme einer etwas dunkleren Farbe sein Volumen verringert und körnig wird; dieses Product schmilzt in der Regel nur zum Theil bei 35—40°. In anderen Fällen erfolgt die Veränderung bei mehrtägigem Liegen der trocken gewordenen Substanz unter Farbenwechsel; fast augenblicklich kann man die Polymerisation aber hervorrufen, wenn man das *p*-Nitrobenzylpiperideïn mit wenig Aether übergiesst; hierbei ist der Farbenwechsel ein sehr auffallender. Wir erhielten den Eindruck, als wenn der Aether das *p*-Nitrobenzylpiperideïn schrittweise löse und dann sogleich als Doppelmolekül wieder abscheide.

Verhalten des Dipiperideïns gegen Schwefelkohlenstoff.

Dipiperideïn löst sich in Schwefelkohlenstoff leicht auf, und die Lösung scheidet bei genügender Concentration sehr bald eine körnig krystallinische Masse ab, welche aus der Vereinigung beider Agentien besteht. Behufs Reindarstellung dieses Additionsproductes wurde folgendermassen verfahren: Wir lösten die Base in viel Kohlendisulfid und erhitzten gelinde am Rückflusskühler; sodann wurde absoluter

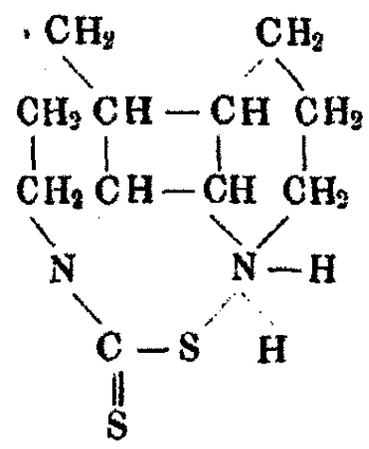
[1]) Wie Herr Pekrun im hiesigen Institute fand.

Alkohol zugegeben und der Schwefelkohlenstoff im Wasserbade verjagt; währenddem regulirte man die Alkoholmenge durch erneuten Zusatz so, dass Alles in Lösung blieb. Nachdem aller Schwefelkohlenstoff entfernt war, gab man noch etwas wässerigen Alkohol hinzu und liess nun langsam erkalten. Wir erhielten so schwach gelbgefärbte Nadeln, welche nach dem Waschen mit etwas Alkohol den von der Theorie verlangten Schwefelgehalt besassen:

0.1680 g lieferten 0.3264 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_{10}H_{18}N_2 . CS_2$		Gefunden
S	26.48	26.71 pCt.

Die Substanz löst sich in Alkohol, Aether und Benzol und bildet mit letzterem eine leicht verwitternde, gut krystallisirende Doppelverbindung; das Schmelzen erfolgt bei 150° unter Gasentwicklung. Beim Erhitzen mit Alkalien erfolgt Rückbildung von Dipiperideïn, hingegen wird die Substanz von verdünnter kalter Salzsäure nicht angegriffen und unterscheidet sich hierdurch wesentlich von dem sehr ähnlich zusammengesetzten Additionsproduct von Piperidin und Schwefelkohlenstoff $C_5H_{10}NCSSH . NHC_5H_{10}$, welches der Einwirkung verdünnter Säuren nicht widersteht. Diesen Unterschied wird man wohl am Besten so deuten, dass im Reactionsproduct aus Kohlendisulfid und Dipiperideïn keine Trennung der beiden Ringe stattgefunden hat, dass also nicht ein Derivat des Piperideïns, sondern des Dipiperideïns vorliegt:



Reduction des Dipiperideïns.

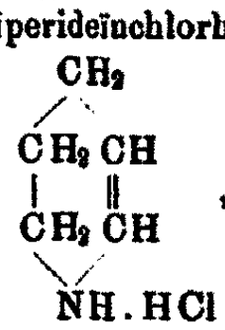
Es musste von besonderem Interesse sein, das Dipiperideïn in Bezug auf sein Verhalten gegen nascirenden Wasserstoff zu untersuchen, und so haben wir die Substanz sowohl mit Zinn und Salzsäure wie mit Natriumamalgam und Wasser behandelt.

Oben wurde bereits darauf hingewiesen, dass man das durch Einwirkung von Salzsäure auf Dipiperideïn entstehende Salz wahrscheinlich als ein Derivat des Piperideïns und nicht des Dipiperideïns auffassen müsse, und diese Ansicht erhält noch eine Stütze durch die Leichtigkeit, mit welcher unsere Base durch Zinn und Salzsäure Wasserstoff aufnimmt. Wir behandelten 2 g Dipiperideïn einen Tag

lang in der Wärme mit concentrirter Salzsäure und Zinn, so dass fortwährend lebhaft Wasserstoff entwickelt wurde, und liessen dann erkalten. Aus der Flüssigkeit schied sich über Nacht ein gut krystallisirtes Zinndoppelsalz ab, welches wir abfiltrirten und in wässeriger Lösung mit Schwefelwasserstoff entzinnten. Beim Eindampfen des Filtrates vom Schwefelzinn hinterblieb eine weisse, luftbeständige Krystallmasse, welche nach dem Umkrystallisiren aus Aetheralkohol in schönen Nadeln gewonnen wurde, die sich durch dem Schmelzpunkt 241° und ihre übrigen Eigenschaften zweifellos als Piperidinchlorhydrat charakterisirten. Zum Ueberfluss wurde das Piperidin daraus abgeschieden und noch durch das bei 150—151° schmelzende Pikrat identificirt. Die über den oben erwähnten Krystallen stehende zinnhaltige Flüssigkeit lieferte ebenfalls etwas Piperidin; unangegriffenes Dipiperideïn wurde nicht aufgefunden.

Behufs Ausführung der Reduction mit Natriumamalgam haben wir die Base (3 g) in einer Lösung von annähernd gleichen Volumina Alkohol und Wasser mit dem Amalgam 4—5 Tage bei Zimmertemperatur behandelt und das überschüssige Alkali von Zeit zu Zeit mit Essigsäure zum grössten Theile neutralisirt. Sodann wurde der Alkohol abdestillirt, das Destillat mit Salzsäure versetzt und zur Trockene gebracht. Hierbei blieb Piperidinchlorhydrat zurück, doch war die Menge desselben gering. Dafür schied die vom Alkohol befreite alkalische Reductionsflüssigkeit wenigstens $^2/_3$ der angewandten Base unverändert wieder aus.

Es hatte also hier ein Reductionsmittel, welches für gewöhnlich als ein sehr starkes angesehen wird, bei längerer Einwirkungsdauer einen geringeren Effect erzielt, als ein schwächeres bei kürzer dauerndem Digeriren. Dieser Umstand legt den Gedanken nahe, dass es sich hier nicht um eine und dieselbe Reaction gehandelt habe. Berücksichtigt man noch, dass die Ueberführung der doppelten Bindung zweier Kohlenstoffatome in die einfache durch Aufnahme von Wasserstoff nach den bisherigen Erfahrungen sich leichter bewirken lässt, als die völlige Trennung einfach gebundener Kohlenstoffatome von einander, so drängt sich die Annahme auf, dass bei der Reduction des Dipiperideïns in saurer Lösung das erstere stattgefunden habe, dass also mit anderen Worten Piperideïnchlorhydrat,



und nicht Dipiperideïndichlorhydrat zu salzsaurem Piperidin reducirt worden ist.

Die Sprengung des Ringes $\begin{matrix} C - - C \\ | \quad\quad | \\ C - - C \end{matrix}$ an zwei Stellen bei der Reduction des Dipiperideïns mit Natriumamalgam bleibt eine allerdings merkwürdige, aber nicht anzuzweifelnde Reaction.

Oxydation des Dipiperideïns.

Da sich durch die Einwirkung von Sublimat auf das Dipiperideïn ergeben hatte, dass letzteres der Oxydation ziemlich leicht zugänglich war, so haben wir mit Silberacetat und Silbernitrat, welche beide durch die Base unter Abscheidung von Silber reducirt werden, einige quantitative Versuche angestellt, um die Menge des in Reaction tretenden Sauerstoffs kennen zu lernen.

Zu diesem Zwecke erhitzten wir eine wässerige Lösung von 0.3423 g Dipiperideïn mit einer solchen von 3.4931 g Silbernitrat zuerst im Wasserbade gelinde und dann noch fünf Stunden auf freiem Feuer; die Reaction machte sich alsbald durch das Auftreten eines Silberspiegels und durch Abscheidung von Metall in Pulverform bemerkbar. Wir erhielten 0.4448 g Silber, und daraus ergiebt sich, dass auf die Base 9.63 Gewichtsprocente Sauerstoff eingewirkt hatten, während sich für das Verhältniss $C_{10}H_{18}N_2 : O$ 9.64 pCt. berechnen. Ein zweiter Versuch ergab 10.11 pCt. Sauerstoff.

Bei der Verwendung von Silberacetat schied sich die doppelte Menge Silber ab, wie folgende Zahlen zeigen:

0.8912 g Dipiperideïn gaben beim Kochen mit 6.650 g essigsaurem Silber 2.3583 g Metall.

Hieraus folgt, dass 19.61 Gewichtsprocente Sauerstoff auf die Base eingewirkt hatten, während sich für das Verhältniss $C_{10}H_{18}N_2 : O_2$ berechnet die Zahl 19.28.

Ob in diesem Falle die Oxydation der Base wirklich weiter vorgeschritten war als bei der Verwendung von Silbernitrat, lässt sich nicht mit Bestimmtheit angeben, da die in Freiheit gesetzte Salpetersäure möglicherweise noch eingewirkt haben könnte. Die vom Silber abfiltrirte Flüssigkeit war in beiden Fällen dunkelbraun gefärbt und hat uns bisher nichts Charakterisirtes geliefert.

Auf eine Oxydation kommt offenbar auch die Einwirkung von salpetriger Säure auf unsere Base hinaus, denn wir haben, als eine schwefelsaure Lösung des Dipiperideïns mit der theoretischen Menge Kaliumnitrit versetzt wurde, in dem entweichenden Gasgemenge Stickoxyd nachweisen können; ein Nitrosamin scheint nicht gebildet zu werden.

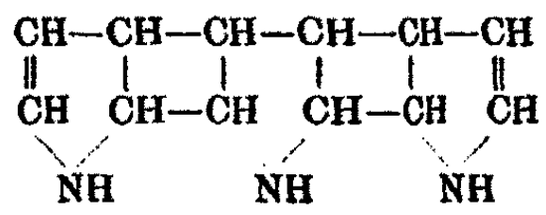
260. Eug. Lellmann: Ueber die Polymerisation von Verbindungen, welche unter einander doppelt gebundene Kohlenstoffatome enthalten.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

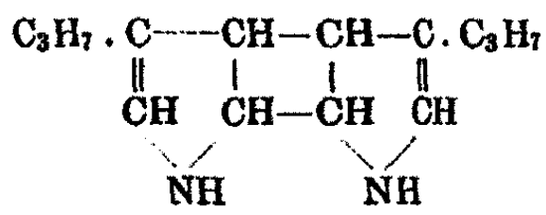
(Eingegangen am 11. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die in den vorstehenden Abhandlungen beschriebene Polymerisation des Piperideïns zu Dipiperideïn ist nicht das einzige Beispiel dieser Art: in der Literatur finden sich einige analoge Fälle verzeichnet, die bei näherer Betrachtung die Auffassung entstehen lassen, dass die geschilderte Reaction allgemeinerer Art ist und sich an vielen Substanzen zeigt, welche den Atomcomplex CH=CH—NH (als Element eines Ringes) enthalten.

Am Besten untersucht sind wohl die von Dennstedt[1]) beschriebenen Polymerisationen des Pyrrols und des Isopropylpyrrols zu Substanzen vom dreifachen bezw. doppelten Moleculargewicht:

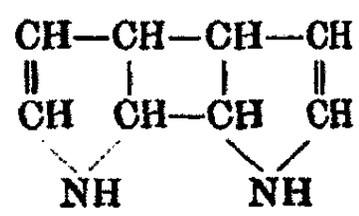


Tripyrrol



Diisopropyldipyrrol.

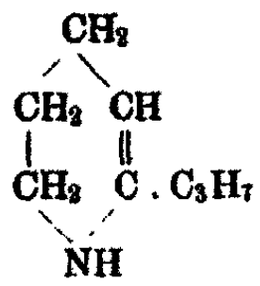
Diese Polymerisationen unterscheiden sich von der des Piperideïns dadurch, dass sie nicht spontan erfolgen, sondern durch Einwirkung von Salzsäuregas auf die absolut ätherische Lösung des Pyrrols bezw. das Isopropylpyrrols bewirkt werden müssen. Hierbei ist es nun besonders interessant, dass das erstere zu drei, das letztere nur zu zwei Molecülen sich zusammenlagert. Offenbar beruht diese Erscheinung auf dem Umstande, dass das zuerst entstehende Dipyrrol



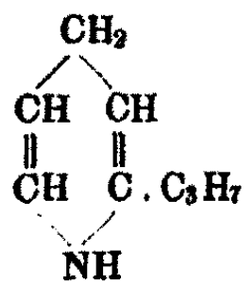
[1]) Diese Berichte XXI, 3429; Dennstedt und Zimmermann, diese Berichte XX, 856; XXI, 1478.

noch die Gruppe CH=CH—NH enthält und sich daher mit einem weiteren Molekül Pyrrol, in welchem dieselbe Gruppe vorkommt, zusammenlagern kann, während das Diisopropyldipyrrol diesen Atomcomplex nicht mehr besitzt und daher nicht reactionsfähig ist.

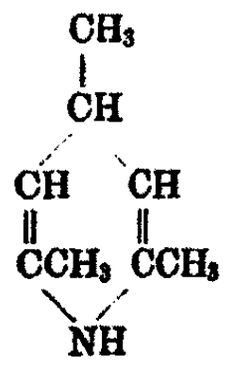
Ein Analogen zu dieser letzten Erscheinung bildet, wie ich kürzlich in diesen Berichten mittheilte, das von A. W. Hofmann entdeckte γ-Coniceïn, dem sehr wahrscheinlich die Constitution:



zukommt, und welches, da die Gruppe CH=CH—NH fehlt, sich ebenfalls nicht zu polymerisiren vermag. Das um 2 Wasserstoffe ärmere Coniceïdin polymerisirt sich hingegen leicht zu Diconiceïdin und wird daher die reactionsfähige Atomgruppe enthalten, also vielleicht:



Ueber die Lage der zweiten Doppelbindung lässt sich nichts bestimmtes aussagen. Dass die Einführung von Alkylgruppen am Kohlenstoff das Polymerisationsvermögen herabsetzt, ergiebt sich auch aus dem Verhalten des von Hantzsch [1]) beschriebenen Dihydrocollidins von der Constitution:



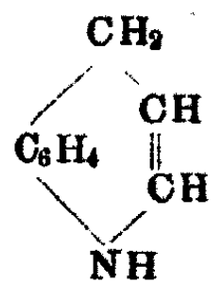
Diese Substanz ist für sich beständig, kann jedoch durch Erhitzen mit Salzsäure im Rohr in Tetrahydrodicollidin und, wie es scheint, sogar in Hexahydrotricollidin übergeführt werden.

---

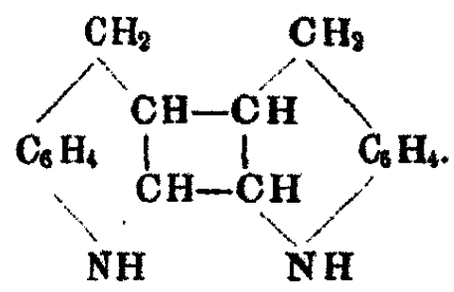
[1]) Ann. Chem. Pharm. 215, 44; diese Berichte XVIII, 2579.

Die grösste Aehnlichkeit mit dem Piperideïn zeigt wohl das sogenannte Hydrochinolin, welches man sich aus dem vollständig hydrirten Chinolin in derselben Weise entstanden denken kann wie das Piperideïn aus dem vollständig hydrirten Pyridin, nämlich durch Austritt von zwei Wasserstoffatomen.

Dass auch dem Hydrochinolin nicht das einfache Molecular-gewicht C_9H_9N zukommt, ergiebt sich schon aus dessen physikalischen Eigenschaften, besonders aus dem hohen Schmelzpunkt; da die Grösse des Moleküls indessen noch nicht festgestellt war, so habe ich mich dieser Aufgabe unterzogen. Die Bestimmungen wurden nach Raoult sowohl in Eisessig wie in Benzol ausgeführt, und ergaben im ersten Falle 262, im zweiten 254 als Moleculargewicht; für die Doppelformel $(C_9H_9N)_2$ berechnen sich 262. Die Verbindung müsste demnach richtiger als Didihydrochinolin[1]) bezeichnet werden. Ebenso wie sich also das Piperideïn sogleich polymerisirt, mag es aus Chlorpiperidin oder aus Acetylpiperideïn gewonnen sein, so lagert sich auch das Dihydrochinolin sofort, nachdem es durch Wasserstoffaddition an das Chinolin gebildet ist, zu einem Doppelmolekül zusammen. Die Analogie mit dem Diperideïn tritt ausserdem durch die secundäre Natur, sowie durch die relativ geringe Basicität beider Substanzen zu Tage, die sich auch am Coniceïdin und Tetrahydrocollidin durch die leichte Bildung basischer Salze zeigt. Man ist daher wohl berechtigt anzunehmen, dass das nur im Augenblick des Entstehens vorhandene Dihydrochinolin folgende Constitution hat:

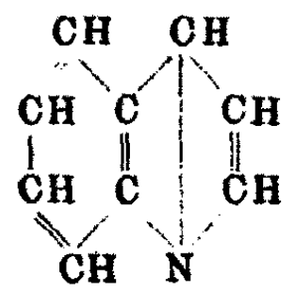


und dass dem Didihydrochinolin folgende Formel zukommt:



[1]) Uebrigens vermuthet Koenigs (diese Berichte XIV, 100) in der Substanz schon ein Tetrahydrodichinolin.

Das obige Dihydrochinolin kann sich aber, Umlagerungen ausgeschlossen, aus Chinolin nur bilden, wenn man diesem die Constitution:



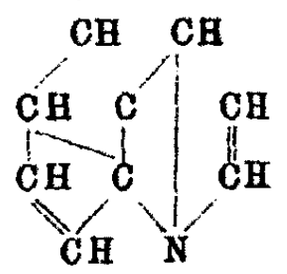
zuschreibt [1]).

Es würde bei der Reduction des Chinolins also die einfache Kohlenstoffstickstoffbindung leichter gelockert werden als die doppelte zwischen zwei Kohlenstoffatomen; dass aber auch die letztere verhältnissmässig leicht in die einfache übergeht, ergiebt sich aus der Reduction des salzsauren Piperideïns zu Piperidinchlorhydrat und aus der des Chinolins zu Tetrahydrochinolin, welche sich durch Zinn und Salzsäure leicht ausführen lassen.

Die Bildung eines dimolecularen Dihydroproductes würde möglicher Weise geradezu als Prüfstein dienen können, um festzustellen, ob in einem Abkömmling des Chinolins die obige Constitution des Pyridinringes mit transversaler Bindung vorhanden sei.

Dass das Vorhandensein des Wasserstoffes am Stickstoff in der Gruppe CH:CH.NH nicht eine unerlässliche Bedingung für die Fähigkeit der Polymerisation ist, dass also auch die Gruppe CH:CH.N die Zusammenlagerung vermitteln kann, ergiebt sich aus einigen Beispielen. Bei der Einführung von zwei Acetylgruppen in das Dipiperideïn tritt allerdings eine Spaltung zu zwei Molekülen Acetylpiperideïn ein, so dass der Rest CH:CH.N$COCH_3$ der Zusammenlagerung nicht günstig zu sein scheint; die Einführung von zwei *p*-Nitrobenzylresten in die Imidogruppen des Dipiperideïns ruft indessen keine Spaltung hervor, dieselbe erfolgt vielmehr erst beim Uebergang der Stickstoffatome in den fünfwerthigen Zustand durch Aufnahme von Salzsäure. Die Verminderung der Polymerisations-

[1]) Vielleicht wird man auch im Benzolringe des Chinolins eine transversale Bindung annehmen dürfen, denn die Constitution



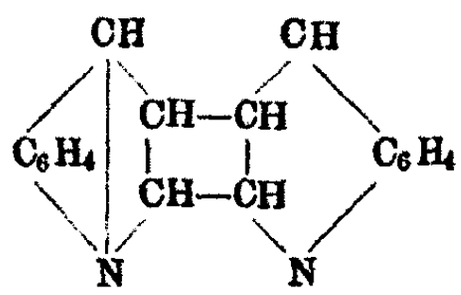
würde in einfacher Weise erklären, weshalb der Pyridinring des Chinolins nur vier Wasserstoffatome aufzunehmen vermag.

fähigkeit durch Einführung der Nitrobenzylgruppe in den Rest CH:CH.NH ergiebt sich indessen doch aus der Thatsache, dass das aus seinem Salze abgeschiedene *p*-Nitrobenzylpiperideïn im Gegensatz zum Piperideïn eine Zeit lang beständig ist und sich erst allmählich polymerisirt. Hier bewirkt also die Anlagerung von Salzsäure einen Zerfall des Moleküls, und dasselbe scheint, wie in den vorstehenden Abhandlungen besprochen wurde, auch schon bei der Anlagerung von zwei Molekülen Salzsäure an das Dipiperideïn stattzufinden; demnach würden zwei Atomgruppen CH:CH.NH.HCl nicht zur Polymerisation neigen, während die Gruppen CH:CH.NH und CH:CH.NH.HCl, wie sich aus dem Existiren von basischen Salzen des Dipiperideïns, des Tripyrrols und des Diisopropyldipyrrols ergiebt, sich zu der Atomgruppe

CH.CH.NH
CH.CH.NH.HCl

zu vereinigen vermögen.

In Uebereinstimmung mit dem oben Gesagten, dass nämlich das Vorhandensein des Wasserstoffs am Stickstoff der öfters erwähnten Atomgruppe zur Polymerisation nicht unbedingt erforderlich sei, steht die Thatsache, dass auch das Chinolin, wenn auch erheblich schwerer als Piperideïn, Pyrrol und Isopropylpyrrol, sich unter geeigneten Bedingungen polymerisiren kann, und man wird dem Dichinolin, welches durch Erhitzen von salzsaurem Chinolin entsteht, die folgende Constitution:



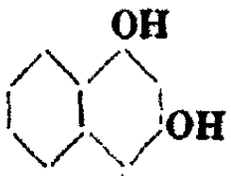
zuschreiben dürfen. Hier sind noch mannigfache Ausgangspunkte für neue Untersuchungen gegeben.

Schliesslich kann noch auf die Verbindungen Metastyrol und Nitrometastyrol, sowie auf die von Liebermann[1]) kürzlich beschriebenen Truxillsäuren als Analogiefälle hingewiesen werden, obwohl hier die Moleculargewichte noch nicht feststehen.

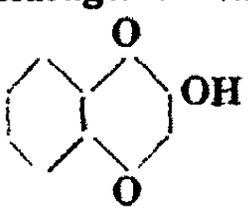
[1]) Diese Berichte XXII, 782.

261. St. v. Kostanecki: Ueber das Mononitroso- und das Dinitroso-Naphtoresorcin.

(Eingegangen am 16. Mai.)

Das Resorcin der Naphtalinreihe,  , ist, so interessant es auch für die Farbstoffchemie wäre, bisher weder selbst dargestellt, noch sind seine Derivate als solche in der Litteratur beschrieben worden.

Es erschien daher mir angezeigt, eine Beobachtung näher zu verfolgen, die ich gelegentlich der Untersuchungen über beizenziehende Farbstoffe gemacht und die mich auf einige, sich vom Naphtoresorcin ableitende Farbstoffe geführt hatte.

Aus Gründen, die sich aus der folgenden Abhandlung ergeben, war es mir nämlich von Interesse, solche Körper näher kennen zu lernen, welche eine Isonitroso- und eine Hydroxylgruppe in der Orthostellung am Benzolkern besitzen. Als Ausgangsmaterial für die Darstellung derartiger Verbindungen wählte ich das gewöhnliche Oxynaphtochinon,  , da sich mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit erwarten liess, dass der in der Orthostellung zur Hydroxylgruppe befindliche Chinonwasserstoff sich leicht durch den Hydroxylaminrest ersetzen lassen würde. Diese Voraussicht stützte sich auf Versuche von Zincke und Thelen [1]), welche beobachtet haben, dass das dem Hydroxylamin sich ähnlich verhaltende Phenylhydrazin gerade mit jenem Sauerstoffatom in Reaction tritt.

Wie aus dem Folgenden ersichtlich, kommt dem erhaltenen Oxynaphtochinonoxim in der That die erwartete Constitutionsformel  zu. Was aber diese Verbindung besonders interessant macht, ist der Umstand, dass sie in ihren Eigenschaften in hohem Grade an das Mononitrosoresorcin erinnert, so dass eine analoge Constitution der beiden Verbindungen sofort zu vermuthen war.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 1809.

Oxynaphtochinonmonoxim, $C_{10}H_5(O.NOH)OH$. Mononitrosonaphtoresorcin.

Löst man Oxynaphtochinon (1 Molekül) in verdünnter Natronlauge (2 Moleküle) auf und setzt eine Lösung von salzsaurem Hydroxylamin (1 Molekül) hinzu, so wird die intensiv gelbrothe Lösung augenblicklich merklich heller, indem sie einen Stich ins Olivengrüne erhält. Auf Säurezusatz fällt ein hellgelber, voluminöser Niederschlag aus, der stickstoffhaltig ist und sich wie ein Nitrosophenol verhält. Das erhaltene Reactionsproduct wird sorgfältig ausgewaschen, ausgepresst und getrocknet. Zum Umkrystallisiren eignet sich sehr gut Eisessig, der siedend die Verbindung sehr leicht aufnimmt. Auf Zusatz von Wasser scheidet sie sich in gelben, zusammengruppirten Nadeln aus, die, im Capillarröhrchen erhitzt, sich bei 180° unter Gasentwicklung zersetzen. Wenn man jedoch nicht mit völlig eisenfreien Reagentien gearbeitet hat, so fallen beim Zusatz des Wassers zunächst braune oder dunkelgrüne Flocken aus, die aus den Eisenlacken des obigen Körpers bestehen und vor weiterem Wasserzusatz abfiltrirt werden müssen, wenn ein reines Product erzielt werden soll.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab, dass das Monoxim des Oxynaphtochinons vorlag.

	Gefunden I.	II.	III.	IV.	Ber. für $C_{10}H_7NO_3$
C	63.48	63.73	—	—	63.47 pCt.
H	4.22	3.90	—	—	3.70 »
N	—	—	7.11	7.80	7.40 »

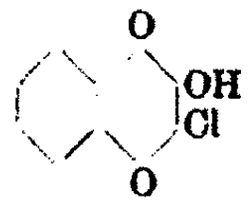
Das Oxynaphtochinonmonoxim löst sich in kaltem Wasser so gut wie garnicht und wird von diesem auch in der Siedehitze nur sehr wenig aufgenommen.

In heissem Alkohol ist es leicht löslich, unlöslich dagegen in Aether. Von Natronlauge oder auch von Sodalösung wird es sehr leicht gelöst; concentrirte Schwefelsäure färbt sich damit bräunlichgelb. Mit Eisensalzen liefert eine alkoholische Lösung charakteristische Niederschläge; Ferrosalze bilden einen grünen, Ferrisalze einen dunkelbraunen Lack. Nennenswerth ist ferner das Verhalten gegen Kobalt- und Nickelsalze: Kobaltsulfat giebt eine dunkelgelbe Fällung, Nickelsulfat ruft einen schönen, scharlachrothen Niederschlag hervor. Das Oxynaphtochinonoxim zieht auf gebeizte Stoffe. Die ansehnlichsten, und zwar olivengrüne Färbungen, werden mit der Eisenbeize erzielt. Mit Nickel gebeizte Baumwolle färbt sich roth; jedoch wird der Farbstofflack vom kochenden Seifenbade abgezogen.

Der Umstand, dass hier die Oximbildung so ausserordentlich glatt in wässrig-alkalischer Lösung vor sich geht, erlaubt, dieses Oxim auf billige Weise zu gewinnen, indem man das Hydroxylaminchlorhydrat durch das leicht darstellbare hydroxylaminmonosulfosaure Kali[1]) ersetzt. Dieses Salz spaltet nämlich, wie Raschig[2]) in seinen interessanten Untersuchungen gezeigt hat, bei Gegenwart von überschüssigem Alkali freies Hydroxylamin ab, welches nun sofort auf das Oxynaphtochinon einwirkt.

Man löst zweckmässig das Oxynaphtochinon in verdünnter Natronlauge (1 Mol.) und fügt zu der Lösung zuerst überschüssige Lauge, dann eine Lösung von hydroxylaminmonosulfosaurem Kali bis zum Farbenumschlag hinzu. Das durch den Ueberschuss der Natronlauge gefällte Oxynaphtochinonnatrium löst sich bei der Reaction rasch auf, so dass das gesammte Oxynaphtochinon sehr schnell in das Monoxim übergeführt wird[3]).

Monochlormononitrosonaphtoresorcin, $C_{10}H_4Cl(O, NOH)OH$.

Die sogenannte Chlornaphtalinsäure,  , reagirt in alkalischer Lösung mit derselben Leichtigkeit, wie die nicht gechlorte Verbindung mit Hydroxylamin, indem sie ein gechlortes Mononitrosonapthoresorcin liefert.

Das erhaltene Reactionsproduct wurde aus Essigsäure umkrystallisirt und analysirt:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_4(O, NOH)ClOH$
C	53.38	53.69 pCt.
H	3.27	2.68 »
N	16.06	15.88 »

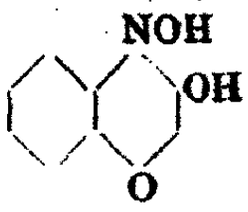
Es bildet gelbe Nadeln, die bei 178° unter Gasentwicklung sich zersetzen. Mit Metallsalzen werden ähnliche Lacke wie mit dem Mononitrosonaphtoresorcin erhalten. Es zieht ebenfalls auf gebeizte Stoffe.

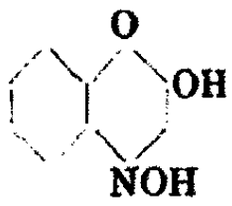
---

[1]) »Reducirsalz« der Bad. Anilin- und Sodafabrik.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 241, 187.

[3]) Dieses Darstellungsverfahren ist übrigens nicht nur auf das Oxynaphtochinonoxim beschränkt. Auch die Bildung des *o*-Naphtalindioxims resp. dessen Anhydrids aus den *o*-Nitrosonaphtolen geht, wie bereits festgestellt, mittelst hydroxylaminsulfosauren Kalis in wässrig-alkalischer Lösung vor sich.

Da theoretisch für das Monoxim sowohl die Formel 

als auch die Formel 

zulässig war, so erschien es vor allem wichtig die wahre Constitutionsformel festzustellen. Nimmt man für dasselbe die erstere Formel an, so ist das Oxim als ein nitrosirtes Resorcin der Naphthalinreihe aufzufassen. Ist dagegen die zweite Formel die richtige, so würde es das entsprechende Nitrosobrenzcatechin, also das Nitroso-β-naphtohydrochinon vorstellen.

Ein Nitrosobrenzcatechin der Benzolreihe, mit dem man die neue Verbindung vergleichen könnte, konnte bisher nicht dargestellt werden; ein Mononitrosoderivat des Resorcins dagegen bildet sich mit der grössten Leichtigkeit.

Das Oxynaphtochinonoxim zeigt nun ein mit dem Nitrosoresorcin genügend übereinstimmendes Verhalten, um diese beiden Körper als Analoga anzusprechen. Beweisend für diese Ansicht ist ihre leichte Ueberführbarkeit unter vollständig gleichen Bedingungen in die Dinitrosoderivate, die einander wiederum so sichtlich ähneln, dass über ihre analoge Structur kein Zweifel herrschen kann.

Die Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Mononitrosoresorcin habe ich bereits vor einiger Zeit untersucht in der Hoffnung, durch eine successive Einführung der Isonitrosogruppen in das Resorcinmolekül zu einem isomeren, symmetrischen Dinitrosoresorcin zu gelangen. Die angestellten Versuche ergaben jedoch nicht das damals gewünschte Resultat. In das Mononitrosoresorcin lässt sich zwar sehr leicht eine zweite Isonitrosogruppe einführen; das erhaltene Product zeigte aber alle Eigenschaften des gewöhnlichen Dinitrosoresorcins. Als ich mich auch durch eine Analyse von der Identität überzeugen wollte, erhielt ich jedoch Zahlen, welche für nur ein Molekül Krystallwasser sprechen:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_2(O, NOH)_2 + H_2O$
C	39.08	38.70 pCt.
H	3.53	3.22 »

während nach Fitz[1]) das gewöhnliche Dinitrosoresorcin mit 2 Mol. Wasser krystallisiren soll. Indessen zeigte eine vollständige Analyse des Fitz'schen Dinitrosoresorcins, dass auch dieses, gleich den ent-

[1]) Diese Berichte VIII, 631.

sprechenden Derivaten des Cresorcins und Orcins, im lufttrockenen Zustande nur 1 Molekül Krystallwasser enthält:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_6H_2(O, NOH)_2 + H_2O$
C	38.80	39.08	38.70 pCt.
H	3.50	3.53	3.22 »
N	14.70	—	15.05 »

Vermuthlich hat Fitz seine Substanz nicht in völlig lufttrockenem Zustande analysirt.

Dinitrosonaphtoresorcin, $C_{10}H_4(O, NOH)_2$.

Löst man das Mononitrosonaphtoresorcin in verdünntem Alkali auf, setzt die entsprechende Menge Natriumnitrit hinzu und giesst das Gemenge in verdünnte Säure ein, so erhält man einen schwach gelblich gefärbten, krystallinischen Niederschlag, der sich als schweres Pulver sehr bald vollständig absetzt. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen wird das Reactionsproduct aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält es in langgestreckten Blättchen, die in reinem Zustande nur sehr wenig gelblich gefärbt sind. Dieselben zersetzen sich bei 165°. Bei der Analyse lieferten sie Zahlen, welche zeigen, dass das Dinitrosonaphtoresorcin 1 Molekül Krystallwasser enthält.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{10}H_4(O, NOH) + H_2O$
C	51.21	50.89	50.85 pCt.
H	3.78	3.50	3.39 »
N	12.08	—	11.86 »

Das Dinitrosonaphtoresorcin ist ein sehr kräftiger Farbstoff. Es verhält sich tinctoriell analog dem Dinitrosoresorcin; die erhaltenen Färbungen sind nur etwas dunkler.

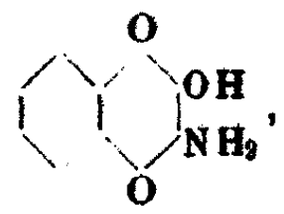
Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure geht es in Phtalsäure über.

Reduction des Dinitrosonaphtoresorcins.

Die Reduction wurde mit Zinn und Salzsäure vorgenommen. Die durch Einlegen von Zinkstreifen entzinnte Flüssigkeit schied beim Durchleiten von Luft, oder schneller beim Zusatz von Eisenchlorid, einen aus verdünntem Alkohol in braunen Nadeln krystallisirenden Körper ab, dessen Analyse ergab, dass ein Amidooxynaphtochinon vorlag:

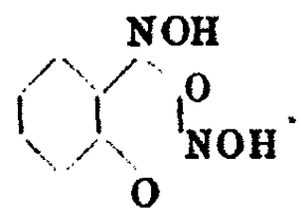
	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_4O_2OHNH_2$
N	7.49	7.40 pCt.

Alle ihre Eigenschaften sprachen dafür, dass diese Verbindung mit der von Merz und Weith [1]) beschriebenen Amidonaphtalinsäure,



identisch wäre. In der That hat sich beim directen Vergleiche, sowie bei der Ueberführung durch verdünnte Salzsäure in das Dioxynaphtochinon die vollständige Identität beider Körper ergeben.

Die Entstehung der Amidonaphtalinsäure aus dem Dinitrosonaphtoresorcin liefert einen Beweis dafür, dass die zweite Isonitrosogruppe in die noch freie β-Stellung des einen Kernes im Oxynaphtochinonmonoxim eingetreten ist. Die Constitutionsformel des Dinitrosonaphtoresorcins muss also, analog der Formel des Dinitrosoresorcins, folgendermaassen geschrieben werden:



Beachtenswerth ist die Leichtigkeit, mit der ein Atom Stickstoff des Dinitrosonaphtoresorcins bei der beschriebenen Bildungsweise der Amidonaphtalinsäure eliminirt wird.

Mülhausen i. E., Chemie-Schule.

---

262. St. v. Kostanecki: Zur Kenntniss der beizenfärbenden Farbstoffe.

[Zweite Mittheilung.]

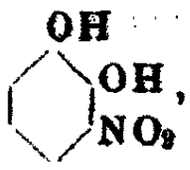
(Eingegangen am 16. Mai.)

Vor einiger Zeit habe ich darauf aufmerksam gemacht [2]), dass phenolartige Farbstoffe dann oxydische Beizen anzufärben im Stande sind, wenn sie zwei Hydroxylgruppen in der Orthostellung besitzen. Zu dem damals gelieferten Beweismaterial kann ich heute noch hin-

---

[1]) Diese Berichte XI, 1319.

[2]) Diese Berichte XX, 3146.

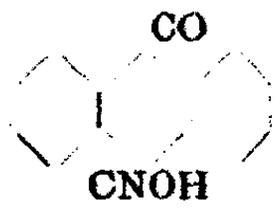
zufügen, dass auch das flüchtige Nitrobrenzcatechin 

, von dem ich eine Probe der Güte des Hrn. Benedikt verdanke, die Färbeeigenschaft seines Isomeren theilt. Die mit den beiden Nitrobrenzcatechinen erzielten Nuancen sind jedoch verschieden: Das nicht flüchtige liefert nämlich, wie bereits früher angegeben, mit Thonerdebeize hellgelbe, das flüchtige dagegen orangefarbene Töne, die lebhaft an die mit dem Nitropyrogallol erhaltenen Färbungen erinnern.

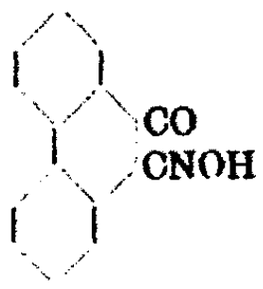
Der Färbeversuch mit den zwei theoretisch möglichen Mononitrobrenzcatechinen ist für die Theorie der beizenziehenden Farbstoffe von grosser Bedeutung, da er sehr deutlich erkennen lässt, dass bei den orthodihydroxylirten Farbstoffen nicht die Stellung des Chromophors die Fähigkeit auf Beizen zu ziehen, bedingt, sondern dass man berechtigt ist, den Grund dieses Färbevermögens in der relativen Stellung der beiden Hydroxylgruppen zu suchen.

Als eine zweite beobachtete Regel habe ich in der citirten Arbeit angegeben, dass die Nitrosophenole, wenn sie zugleich Orthochinonoxime sind, beizenziehende Farbstoffe sind.

Um diesen Satz auf seine Allgemeinheit zu prüfen, schien es mir geboten, die Oxime des Anthrachinons und des Phenanthrenchinons auf ihr Färbevermögen zu untersuchen. Goldschmidt[1]), der diese beiden Körper beschrieben hat, ertheilt ihnen folgende Constitutionsformeln:



Anthrachinonoxim.



Phenanthrenchinonoxim.

Das Anthrachinonoxim kann demnach als ein *p*-Nitrosophenol, das Phenanthrenchinonoxim als ein o-Nitrosophenol angesehen werden. Der Färbeversuch steht mit dieser Auffassung durchaus im Einklang, der erstere Körper färbt die Beizen nicht an, der letztere dagegen erzeugt auf Eisenbeize grüne Färbungen. Das Phenanthrenchinonoxim verhält sich übrigens den o-Nitrosonaphtolen vollständig analog: Es giebt mit Metallsalzen farbige Niederschläge, mit Kobaltsalzen z. B. eine braunrothe, mit Nickellösungen eine bräunlichgelbe Fällung; Eisen-

[1]) Diese Berichte XVI, 2178.

oxydulsalze erzeugen einen grünen, Eisenoxydsalze einen schmutzigbraunen Niederschlag. Das Anthrachinnooxim ist hingegen ebenso wie das α-Nitroso-α-naphtol nicht im Stande, gefärbte Lacke zu liefern.

Es war hiernach zu erwarten, dass auch die Chinonoxime anderer mehrkerniger Kohlenwasserstoffe (Reten, Chrysen, Picen u. s. w.), je nachdem sie Ortho- oder Paradiketone sind, dieselbe Regelmässigkeit zeigen würden. Ich konnte bisher nur das Retenchinonoxim[1]), $(C_{16}H_{16})\begin{cases} CNOH \\ | \\ CO \end{cases}$, welches mir bereitwilligst von Hrn. Bamberger übersandt wurde, in dieser Richtung untersuchen. Es färbt Eisenbeize grün an, wenngleich es schwächer als das Phenanthrenchinonoxim zieht.

Die grosse Schärfe, mit der die Regelmässigkeit des Färbevermögens bei den Nitrosophenolen hervortritt, veranlasste mich, vom Standpunkte dieser Theorie die Darstellung neuer beizenziehender Farbstoffe zu versuchen. Ueber das erhaltene Resultat habe ich bereits berichtet[2]). Die obige Regel wurde hierbei durchwegs bestätigt gefunden.

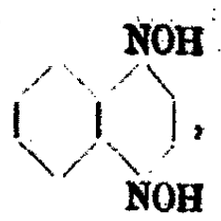
In der ersten Mittheilung zur Kenntniss der beizenfärbenden Farbstoffe habe ich auch das Studium einiger anderer Körperklassen angekündigt. Die dabei gemachten Erfahrungen lassen sich gut mit den bereits veröffentlichten, beobachteten Regelmässigkeiten in Uebereinstimmung bringen. Bei den Dioximen und den Oxyoximen sind Regeln gefunden worden, ähnlich den für die Monoxime geltenden.

3. Orthochinondioxime sind beizenziehende Farbstoffe.

Chinondioxime sind erst in neuerer Zeit dargestellt worden. Der erste Repräsentant dieser Körperklasse, das o-Naphtalindioxim, $\begin{matrix} NOH \\ | \\ \end{matrix}\!\!\diagup\!\!\diagdown\!\!\begin{matrix} NOH \\ \end{matrix}$, ist von Goldschmidt und Schmidt[3]) beschrieben worden. Zu dieser Beschreibung mrss noch hinzugefügt werden, dass diese Verbindung ein Farbstoff ist, der Eisen- oder Kobaltbeize braun anfärbt.

---

[1]) Bamberger und Hooker, Liebig's Ann. 229, 122.
[2]) Diese Berichte XXI, 3113.
[3]) Diese Berichte XVII, 2066.

Im Gegensatz hierzu färbt das *p*-Naphtalindioxim,  , von Nietzki und Guitermann[1]) gebeizte Stoffe absolut nicht an, wie ich an dem Originalpräparate dieser Herren feststellte.

Da nun das von Nietzki und Kehrmann[2]) erhaltene *p*-Benzoldioxim,  sich ganz ebenso verhält, so scheint die Folgerung berechtigt, dass die Dioxime dann fähig sind, oxydische Beizen anzufärben, wenn die beiden Isonitrosogruppen in der Orthostellung sich befinden. Hiernach müsste also das Benzoltetroxim[3]), dessen Substituenten benachbart[4]) stehen,  , ein beizenziehender Farbstoff sein, und ein Färbeversuch bestätigte diese Erwartung vollkommen. Bemerkenswerth vor allem sind die schwarzbraunen Färbungen auf Eisenbeize.

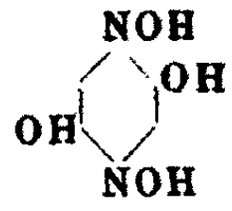
Die beizenfärbenden Dioxime lassen sich sehr gut mit beizenziehenden phenolartigen Farbstoffen vergleichen. In beiden Farbstoffgruppen ist es die Orthostellung der beiden salzbildenden Gruppen, welche ihnen die Fähigkeit zu färben verleiht. Wenn aber die gegenseitige Stellung zweier Hydroxyle und zweier Isonitrosogruppen das Beizenfärben bewirkt, so liegt die Folgerung auf der Hand, dass auch eine Hydroxylgruppe und eine Isonitrosogruppe in der Orthostellung denselben Einfluss haben könnten. Von diesem Gesichtspunkte aus wurde die Untersuchung der Oxyoxime $\begin{matrix} \diagdown NOH \\ OH \end{matrix}$ unternommen.

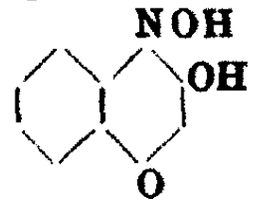
4. Orthooxyoxime sind beizenziehende Farbstoffe.

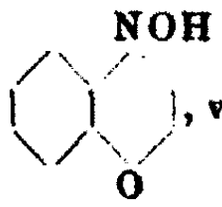
Die Zahl der Körper, welche nachweislich eine Hydroxylgruppe und eine Isonitrosogruppe in der Orthostellung besitzen, war bisher äusserst gering. Eine hierher gehörige Verbindung dürfte aller Wahr-

---

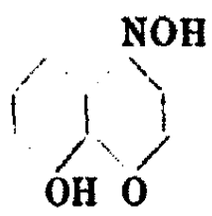
[1]) Diese Berichte XXI, 433.
[2]) Diese Berichte XX, 613.
[3]) Goldschmidt und Strauss, diese Berichte XX, 1617.
[4]) Diese Berichte XX, 3137.

scheinlichkeit nach das von Nietzki und Schmidt[1]) erhaltene Dioxim des Dioxychinons,  , sein. Es färbt in der That Beizen an.

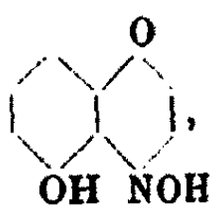
Um unsere Kenntniss der Oxyoxime zu erweitern, wurde das Oxynaphtochinonoxim dargestellt, dem, wie in der vorhergehenden Abhandlung gezeigt, die erwartete Constitutionsformel 

zukommt. An dieser Verbindung ist der Einfluss des Hydroxyls in der Orthostellung aufs beste zu erkennen, wenn man dieses Oxim mit dem α-Nitroso-α-naphtol,  , vergleicht. Das letztere färbt bekanntlich nicht, die neue Verbindung dagegen, welche noch ein Hydroxyl in der Orthostellung zur Isonitrosogruppe enthält, zieht auf gebeizte Stoffe.

Eine weitere Stütze gewinnt diese Betrachtung darin, dass das Juglonmonoxim[2]),



oder

 ,

welches dem Oxynaphtochinonoxim isomer ist, jedoch die Hydroxylgruppe im anderen Kerne besitzt, gebeizte Baumwolle nicht anfärbt.

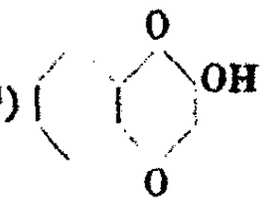
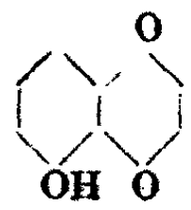
Die Erkenntniss, dass die Atomgruppirung $\begin{matrix} OH & (1) \\ NOH & (2) \end{matrix}$ ebenso wie die Atomgruppen $\begin{matrix} OH & (1) \\ OH & (2) \end{matrix}$ und $\begin{matrix} NOH & (1) \\ NOH & (2) \end{matrix}$ den Farbstoffen das Färbevermögen ertheilt, weist darauf hin, dass in einer tinctogenen Gruppe ein Hydroxyl und eine Isonitrosogruppe sich gegenseitig ersetzen können. Falls dies allgemein gültig ist, müssten auch die Orthochinone $\begin{matrix} O & (1) \\ OH & (2) \end{matrix}$, analog den Orthonitrosophenolen, gebeizte Baumwolle färben können.

---

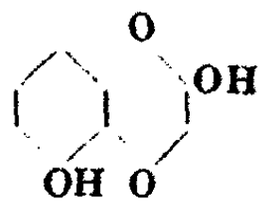
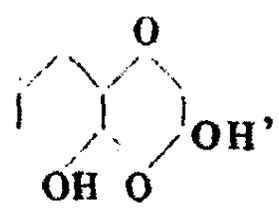
[1]) Diese Berichte XXI, 2377.

[2]) Diese Berichte XVIII, 208.

Die experimentelle Untersuchung hat in der That ergeben, dass bei manchen Oxychinonen die Fähigkeit auf Beizen zu ziehen wohl zu verfolgen ist; jedoch tritt sie nicht allgemein und nur sehr schwach auf.

Mit dem Oxythymochinon konnten keine Färbungen erhalten werden. Beim Oxynaphtochinon[1]  dagegen ist die Färbefähigkeit, wenn auch sehr schwach, dennoch unverkennbar. Da nun das isomere Juglon,  , von dem ich eine Probe Hrn. Berntheen verdanke, auf oxydirte Beizen nicht zieht, so erscheint hier in der That die Stellung der Hydroxylgruppe gegenüber einem Chinonsauerstoff für die Fähigkeit des Oxynaphtochinons zu färben von Wichtigkeit zu sein.

Interessant war es, festzustellen, wie sich das von Mylius[2]) entdeckte Oxyjuglon gegen Beizen verhalten würde. Mylius sprach diese Verbindung, ihren allgemeinen Eigenschaften nach, als Oxynaphtalinsäure,

 oder 

an. Diese Auffassung findet nun in dem Färbeversuche, der mit dem Originalpräparat des Hrn. Mylius angestellt wurde, eine Bestätigung, indem das Oxyjuglon sich auch hierbei zum Verwechseln ähnlich mit dem Oxynaphtochinon (Naphtalinsäure) verhält.

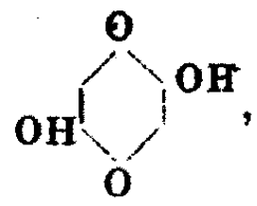
Bedeutend kräftigere Farbstoffe sind diejenigen Körper, welche die in Rede stehende Atomgruppirung zweimal besitzen.

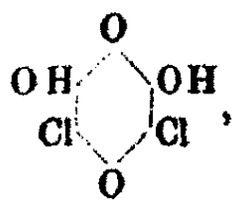
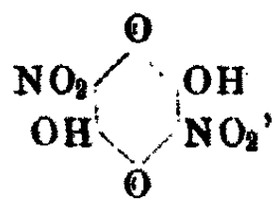
Unsere Kenntniss solcher Körper wurde in den letzten Jahren durch die Arbeiten Nietzki's und seiner Schüler bedeutend gefördert. Hr. Nietzki stellte mir mit grosser Zuvorkommenheit seine reichhaltige Sammlung zur Verfügung. Mit seinen Präparaten habe ich

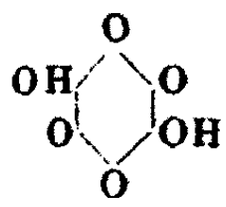
---

[1]) Die Substitutionsproducte des Oxynaphtochinons verhalten sich verschieden. Chloroxynaphtochinon z. B. zieht, Nitrooxynaphtochinon dagegen nicht.

[2]) Diese Berichte XVIII, 1469.

festgestellt, dass das Dioxychinon  , die Chloranilsäure-

 , die Nitranilsäure  , und die Rhodizon-

säure  Beizen anfärben.

Es muss jedoch hierbei hervorgehoben werden, dass die Versuche mit den letztgenannten Substanzen nicht als entscheidende Beweise für die Existenz der tinctogenen Gruppe $\begin{matrix} O & (1) \\ OH & (2) \end{matrix}$ gelten können, da immer noch nicht dem Einwand begegnet ist, dass diese Körper als Derivate des Orthochinons aufzufassen seien.

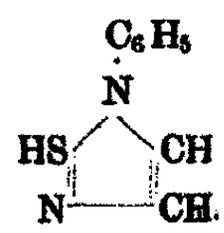
Mülhausen i. E. Chemie-Schule.

---

263. A. Wohl und W. Marckwald: Ueber Condensationsproducte aus Amidoacetal. (II.)

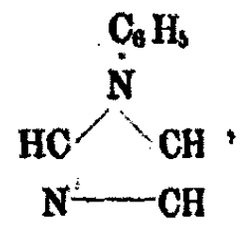
(Eingegangen am 16. Mai.)

In einer früheren Abhandlung[1]) haben wir gezeigt, dass der aus Phenylsenföl und Amidoacetal entstehende Acetalylphenylthioharnstoff, $CS<\begin{matrix} NHC_6H_5 \\ NHCH_2CH(OC_2H_5) \end{matrix}$, sich beim Kochen mit Säuren unter Abspaltung von Alkohol zum ν-Phenylimidazolyl-μ-mercaptan,



[1]) Diese Berichte XXII, 568.

condensirt. Beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure lieferte dieser Körper glatt das ν-Phenylimidazol,



welches wir jetzt in etwas grösserer Menge dargestellt haben.

ν-Phenylimidazol.

Die bei 276° siedende Base erstarrt in Eiswasser zu einer Krystallmasse, die sich bei + 13° wieder verflüssigt. Ihr Verhalten gegen Säuren, sowie gegen Platinchlorid und Goldchlorid wurde bereits beschrieben. Sehr charakteristisch ist die Reaction der Base auf die Salze der Schwermetalle; sie liefert mit vielen derselben Niederschläge, welche in verdünnten Säuren leicht löslich sind und anscheinend Additionsproducte von Base und Metallsalzen darstellen. So geben Quecksilbersalze weisse, Kupfersalze hellblaue, Zinkchlorid weisse, krystallinische, Silbernitrat weisse, in Alkohol leicht lösliche Niederschläge. Der Silberniederschlag liess sich aus wässrigem Alkohol umkrystallisiren und so in feinen, weissen Nadeln erhalten, deren Zusammensetzung, wie eine Silberbestimmung zeigte, der Formel $(C_9H_8N_2)_2 . AgNO_3$ entsprach.

	Ber. für $(C_9H_8N_2)_2AgNO_3$	Gefunden
Ag	23.53	23.38 pCt.

Die Verallgemeinerung der Reaction, die vom Phenylacetalylthioharnstoff zum Phenylimidazol geführt hatte, bot für die Methylreihe ein additionelles Interesse, weil, wie schon angedeutet worden ist, die Identität oder Nichtidentität des zu erwartenden ν-Methylimidazols mit dem Methylglyoxalin über die nicht völlig sicher gestellte Constitution der Glyoxaline entscheiden musste.

ν-Methylimidazolyl-μ-mercaptan.

Acetalylamin verbindet sich mit der äquimolecularen Menge Methylsenföl in alkoholischer Lösung unter starker Erwärmung.

Nach dem Verdunsten des Alkohols hinterbleibt ein schwach gelbliches Oel, welches auch bei wochenlangem Stehen im Exsiccator nicht krystallisirt und ohne Zweifel den Acetalylmethylthioharnstoff, $CS<^{NHCH_3}_{NHCH_2CH(OC_2H_5)_2}$, darstellt.

Wird dieser Körper mit ca. 30 procentiger Schwefelsäure am Rückflusskühler etwa eine halbe Stunde lang gekocht und nach dem Erkalten die Schwefelsäure aus der verdünnten Lösung mit Baryumcarbonat entfernt, so hinterbleibt nach dem Abfiltriren der Lösung

vom Baryumsulfat und Eindampfen derselben eine braun gefärbte Krystallmasse. Die in Wasser leicht, in Alkohol und Chloroform ziemlich leicht, in Benzol, Aether, Ligroïn sehr wenig lösliche Substanz lässt sich aus wenig heissem Alkohol oder aus einer Benzolchloroformlösung umkrystallisiren und so in weissen, blätterigen, bei 141—142° schmelzenden Krystallen erhalten. Der Körper besitzt scharf bitteren Geschmack und schwachen Geruch und siedet unter theilweiser Zersetzung bei ca. 280°. Eine Schwefelbestimmung zeigte, dass der neue Körper die erwartete Zusammensetzung $C_4H_6N_2S$ besass.

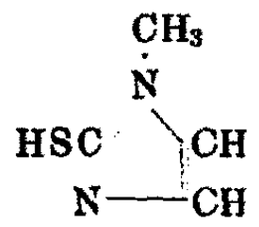
Analyse:

Ber. für $C_4H_6N_2S$		Gefunden
S	28.07	27.86 pCt.

Die Bildung dieser Substanz war demnach ganz analog, wie diejenige des Phenylimidazolylmercaptans, nach der Gleichung

$$CS<^{NHCH_3}_{NHCH_2CH(OC_2H_5)_2} = C_4H_6N_2S + 2C_2H_6O$$

verlaufen. Der neue Körper ist also als r-Methylimidazolyl-μ-mercaptan anzusprechen und nach der Formel



constituirt.

Man kann diese Verbindung auch durch Kochen des entsprechenden Thiobarnstoffes mit Salzsäure gewinnen; dampft man die Lösung nach halbstündigem Kochen ein, so bleibt ein Syrup, welcher sich als das Chlorhydrat des Mercaptans erwies und aus dem dieses letztere leicht abgeschieden werden kann. Die neue Verbindung besitzt demnach stärker basische Eigenschaften als die entsprechende Phenylverbindung. Ihr salzsaures Salz lässt sich in krystallinischem Zustande erhalten, wenn man in die Chloroformlösung des Körpers trockenes Salzsäuregas einleitet. Indessen zerfliessen die Krystalle an der Luft sehr schnell. Mit Platinchlorid und Goldchlorid bildet das Merkaptan ebenso wenig Doppelsalze, wie die Phenylverbindung, vielmehr, wie diese, krystallinische Additionsproducte.

Das erstere besitzt die Zusammensetzung $(C_4H_6N_2S)_2PtCl_4$ und ist ziegelroth. Das letztere, von der Zusammensetzung $C_4H_6N_2S . AuCl_3$, ist tief purpurroth gefärbt.

Analysen:

Ber. für $(C_4H_6N_2S)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	35.46	34.27 pCt.
Ber. für $C_4H_6N_2S . AuCl_3$		Gefunden
Au	47.13	47.02 pCt.

Auch mit den Salzen der Schwermetalle giebt das Mercaptan ganz ähnliche und ebenso beständige Fällungen, wie die Phenylverbindung. Mit Quecksilberoxydnitrat erfolgt ein weisser, mit Bleiacetat ein gelber, mit Kupfersulfat ein graublauer, mit Silbernitrat ein weisser Niederschlag. Letzterer erwies sich bei der Analyse als nach der Formel $C_4H_5N_2SAg$ zusammengesetzt.

Analyse:

	Ber. für $C_4H_5N_2SAg$	Gefunden
Ag	48.80	48.92 pCt.

r-Methylimidazolyl-*μ*-methylsulfid.

Die Einwirkung von Jodmethyl auf das Mercaptan vollzieht sich in derselben eigenthümlichen Weise, wie bei der entsprechenden Phenylverbindung. Bringt man die beiden Körper in Chloroformlösung zusammen, so findet starke Erwärmung statt und nach kurzer Zeit krystallisirt aus der Lösung das Jodmethylat in derben, farblosen Nadeln aus, die nach dem Waschen mit Chloroform völlig rein sind, sich in Wasser leicht, in Alhohol weniger, in den übrigen Lösungsmitteln nicht lösen und bei 148° schmelzen. Eine Jodbestimmung ergab auf die Zusammensetzung $C_4H_6N_2S.CH_3J$ stimmende Zahlen.

Analyse:

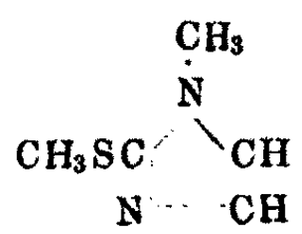
	Ber. für $C_5H_9N_2SJ$	Gefunden
J	49.51	49.68 pCt.

Durch Alkali wird aus diesem Salz eine ölige Base von schwachem Geruch frei gemacht, die mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar ist, sich aber in selbst schwach alkalischem Wasser wenig löst. Sie siedet nach dem Trocknen mit festem Kali bei 225° (uncorr.) und geht völlig unzersetzt als farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von stark alkalischer Reaction über.

Analyse:

	Ber. für $C_5H_8N_2S$	Gefunden
S	25.00	24.83 pCt.

Die Base verhält sich der entsprechenden Phenylverbindung durchaus ähnlich, hat wie diese jeden Mercaptancharakter eingebüsst und ist demnach als Methylsulfid von der Formel



aufzufassen. Sie bildet mit Platinchlorid und Goldchlorid krystallinische, rothgelbe Niederschläge, während von den Salzen der Mineralsäuren nur das Nitrat krystallisirt erhalten werden konnte.

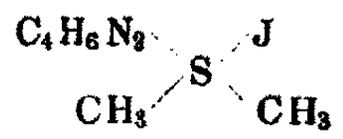
Jodmethylat des Sulfids.

Die Base addirt unter starker Erwärmung Jodmethyl unter Bildung feiner, weisser Nadeln, die, wie die Analyse zeigte, unter Aufnahme eines Moleküls Jodmethyl entstanden sind.

Analyse:

	Ber. für $C_6H_{11}O_2SJ$	Gefunden
J	46.94	47.09 pCt.

Das Salz ist in Wasser leicht, in Alkohol ziemlich leicht, in den übrigen Lösungsmitteln nicht löslich und schmilzt bei 173°. Aus der wässerigen Lösung wird es durch verdünntes Alkali nicht gefällt, durch concentrirtes dagegen unverändert abgeschieden, erleidet aber beim Erwärmen Zersetzung unter Abspaltung von Mercaptan. Demnach hat sich auch hier ein Sulfiniumjodid von der Constitution



gebildet.

ν-Phenyl- und ν-Methylnitroimidazolyl-μ-methylsulfid.

Wird das vorher beschriebene Sulfid $C_4H_6N_2SCH_3$ mit verdünnter Salpetersäure gekocht, so hinterbleibt nach dem Verdunsten der Lösung ein Syrup, der auf Zusatz von Wasser einen gelben, krystallinischen Körper abscheidet, der in kaltem Wasser wenig, in heissem leichter, in Alkohol und Aether leicht löslich ist. In nicht zu verdünnten Säuren löst er sich leicht auf und wird durch viel Wasser wieder gefällt. Er lässt sich am besten aus heissem, schwach angesäuertem Wasser umkrystallisiren und wird alsdann in verfilzten, gelben Nädelchen erhalten, die bei 85° schmelzen, einen schwachen, fruchtähnlichen Geruch besitzen und sich an der Luft im Verlaufe einiger Tage oberflächlich stark roth färben. Eine dieser Verbindung durchaus ähnliche Substanz hatten wir früher aus dem Phenylimidazolylmethylsulfid auf demselben Wege erhalten und auf Grund einer Schwefelbestimmung als Sulfon, $C_9H_7N_2 . SO_2 . CH_3$, angesprochen. Da indessen die analytische Untersuchung der neuen Verbindung auf eine durchaus andere Zusammensetzung hinwies, so haben wir den früher erhaltenen Körper von Neuem untersucht und bei der vollständig durchgeführten Analyse gefunden, dass die Einwirkung der Salpetersäure einen wesentlich anderen Verlauf nimmt, als wir es früher angenommen haben. Es ist nämlich der in unserer oben citirten Abhandlung beschriebene, bei 115—116° schmelzende Körper eine Mononitroverbindung des Sulfids, $C_9H_7N_2 . S . CH_3$.

Analyse:

	Ber. für $C_{10}H_9N_3SO_2$	Gefunden
C	51.06	50.94 pCt.
H	3.87	3.70 »
N	17.87	18.14 »
S	13.61	13.83 »
O	13.61	— »

Ganz analog ist nun die Einwirkung der Salpetersäure auf das Methylimidazolylmethylsulfid verlaufen. Der oben beschriebene, bei 85° schmelzende, schwach basische Körper ist ebenfalls eine Nitroverbindung von der Zusammensetzung $C_5H_7N_2S.NO_2$.

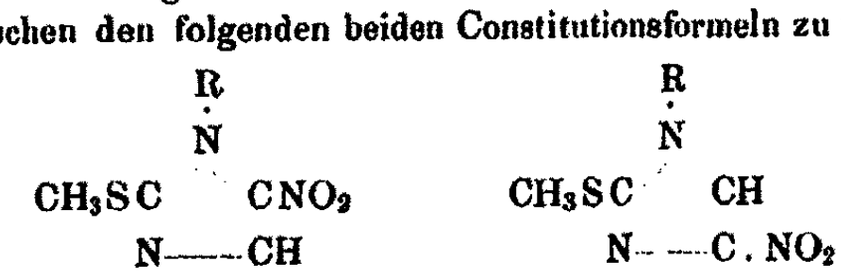
Analyse:

	Ber. für $C_5H_7N_3SO_2$	Gefunden
C	34.69	— pCt.
H	4.05	— »
N	24.28	24.53 »
S	18.50	18.61 »
O_2	18.50	— »

Da dieser Körper noch deutlich basischen Charakter zeigt, so bildet er auch mit Platinchlorid und Goldchlorid Doppelsalze, von denen das erstere in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche, gelbe, bei 197° unter Zersetzung schmelzende Kryställchen bildet, das letztere aus der wässerigen Lösung als gelber, krystallinischer, in Alkohol löslicher Niederschlag fällt. Das Platinsalz wurde analysirt und ergab:

	Ber. für $(C_5H_7N_3SO_2)_2H_2PtCl_6$	Gefunden
Pt	25.75	25.87 pCt.

Erschien es bei dem aus dem Phenylkörper erhaltenen Nitroproduct nicht ausgeschlossen, dass die Nitrogruppe in den Benzolkern getreten war, so zeigt doch die Bildung des entsprechenden Körpers auch aus dem Methylimidazolylmethylsulfid, dass die Nitrirung im Imidazolkern stattgefunden haben muss, so dass für die Nitrokörper nur zwischen den folgenden beiden Constitutionsformeln zu wählen ist:



Die Bildung dieser Nitroverbindungen muss um so auffallender erscheinen, als es uns bisher nicht gelungen ist aus anderen den Imidazolkern enthaltenden Körpern Nitroproducte zu erhalten. Auch scheint die sonst so grosse Beständigkeit des Imidazolringes durch den Einfluss der Nitrogruppe in den vorbeschriebenen Körpern aufgehoben zu sein, da bei allen Versuchen, diese Körper zu reduciren

und so zu den entsprechenden Amidoverbindungen zu gelangen, nur Zersetzungsproducte erhalten wurden, unter denen sich stets Methylmercaptan nachweisen liess.

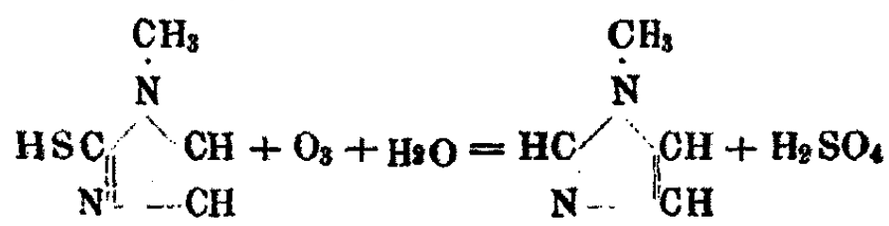
ν-Methylimidazol.

Dieselbe glatte Reaction, welche beim Behandeln des Phenylimidazolylmercaptans mit Salpetersäure das Phenylimidazol liefert, führt von dem oben beschriebenen ν-Methylimidazolyl-μ-mercaptan zum ν-Methylimidazol. Man digerirt zu dem Behufe das Mercaptan mit verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade, bis die Entwickelung der salpetrigen Säure, die bisweilen sehr stürmisch wird, beendet ist und dampft die Lösung auf dem Wasserbade ein. Es hinterbleibt dann ein Brei von Krystallen, welche das Nitrat der gesuchten Base darstellen. Man erhält diese, wenn man die concentrirte Salzlösung mit Alkali zersetzt und die freie Base durch Pottasche aus der wässerigen Lösung abscheidet. Nach dem Trocknen destillirte dieselbe bei 193—194° (uncorr.) völlig unzersetzt über. Wie die Analyse zeigt, besitzt die Base die Zusammensetzung des Methylimidazols $C_4H_6N_2$.

Analyse:

	Ber. für $C_4H_6N_2$	Gefunden
C	58.54	58.29 pCt.
H	7.32	7.43 »
N	34.15	— »

Die Bildung dieser Verbindung vollzieht sich demnach analog derjenigen des ν-Phenylimidazols nach der Gleichung:



Die stark alkalische Base erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei —5°. Ihre Salze besitzen zum Theil grosse Krystallisationsfähigkeit. Das Chlorhydrat lässt sich nur durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die absolut ätherische Lösung der Base in krystallinischem Zustande erhalten und ist sehr zerfliesslich. Dagegen krystallisirt das Nitrat, wie schon erwähnt, beim Verdunsten der wässerigen Lösung in derben, farblosen Prismen. Das Pikrat bildet feine goldglänzende Nädelchen, die in Wasser, Alkohol und Aether wenig löslich sind und bei 158° schmelzen.

Analyse:

	Ber. für $C_{10}H_9N_5O_7$	Gefunden
N	22.51	22.67 pCt.

Das Platinchloriddoppelsalz ist in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol und Aether fast unlöslich. Man erhält es durch Versetzen der alkoholischen Lösung der Base mit alkoholischem Platinchlorid in rothgelben Kryställchen, die bei 173—175° zusammensintern und sich bei 187° unter Aufschäumen zersetzen.

Analyse:

Ber. für $(C_4H_6N_2)_2H_2PtCl_6$		Gefunden
Pt	33.94	33.97 pCt.

Aus alsbald zu erörternden Gründen wurde die Löslichkeit dieses Salzes in Wasser von 13° bestimmt. Zu dem Behufe wurde dasselbe mit lauwarmem Wasser übergossen und an einem Orte, dessen Temperatur nur wenig um 13° schwankte, ca. 18 Stunden stehen gelassen, hierauf in einem Bade bei 13° etwa 2 Stunden unter häufigem Schütteln auf völlig constanter Temperatur gehalten und nunmehr filtrirt. 5.710 g des Filtrates hinterliessen beim Eindunsten auf dem Wasserbade und Trocknen bis zum constanten Gewicht 0.401 g Rückstand, wonach sich die Löslichkeit des Salzes auf 7.02 g enthalten in 100 g Lösung berechnet. Um zu constatiren, ob das Salz sich bei diesen Operationen in seiner Zusammensetzung geändert hätte, wurde eine Platinbestimmung ausgeführt. Dieselbe ergab:

Ber. für $(C_4H_6N_2)_2H_2PtCl_6$		Gefunden
Pt	33.94	34.10 pCt.,

zeigte demnach, dass keinerlei Zersetzung stattgefunden hatte.

Das Goldchloriddoppelsalz des *ν*-Methylimidazols bildet einen in Wasser unlöslichen, zeisiggelben, krystallinischen Niederschlag und schmilzt bei 118—120°.

Analyse:

Ber. für $C_4H_6N_2 . HAuCl_4$		Gefunden
Au	46.64	46.69 pCt.

Mit einer concentrirten Lösung von Cyanquecksilber giebt die Base einen in langen, feinen, weissen Nadeln krystallisirenden Niederschlag, der in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol sehr leicht löslich ist und bei 118° schmilzt.

Die Constitution der Glyoxaline.

Wenn man die im vorstehenden beschriebenen Eigenschaften des *ν*-Methylimidazols und seiner Derivate mit denjenigen des Methylglyoxalins vergleicht, welches, wie Wallach[1]) gezeigt hat, durch Einwirkung von Jodmethyl und Aetzkali aus dem Glyoxalin oder durch Reduction des aus Dimethyloxamid mit Phosphorpentachlorid entstehenden Monochloroxalmethylins entsteht, so ergiebt sich die un-

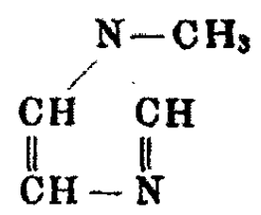
[1]) Ann. Chem. Pharm. 214, 257.

zweifelhafte Identität beider Körper. Der einzige Unterschied, welchen die von Wallach so eingehend beschriebene Substanz von unserer Base zeigt, liegt in der Löslichkeit des Chloroplatinats, für welche der genannte Forscher 4.214 pCt. angiebt, während wir 7.02 pCt. gefunden haben. Indessen ist diese Differenz in den Beobachtungen keinesfalls erheblich genug, um die Identität der beiden Körper zweifelhaft erscheinen zu lassen.

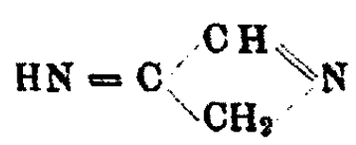
Zur besseren Uebersicht stellen wir die von uns für das Methylimidazol beobachteten Eigenschaften mit den vorhandenen Angaben über das Methglyoxalin zusammen.

	Methylimidazol	Methylglyoxalin
Schmelzpunkt der freien Base	— 5°	— 6°
Siedepunkt der freien Base . .	193—194°	197—199°
Schmelzpunkt des Platinsalzes	187° unter Aufschäumen	190—191° unter Aufschäumen
Löslichkeit des Platinsalzes . .	7.02 pCt.	4.214 pCt.
Schmelzpunkt der Quecksilbercyanidverbindung	118°	118—119°

Für die Glyoxaline sind bekanntlich von Japp[1]) Constitutionsformeln aufgestellt worden, denen gemäss sie als Imidazole erscheinen, also z. B. für das Methylglyoxalin die Formel eines *ν*-Methylimidazols:



Gegenüber dieser Anschauung hat Wallach[2]) unter voller Anerkennung ihrer Vorzüge geltend gemacht, dass sie die von ihm beobachtete Bildungsweise des Oxalmethylins unerklärt lasse, und hat die von ihm mit Rücksicht auf diese Beobachtungen aufgestellte Formel:



für den Glyoxalinkern aufrecht erhalten, zumal Japp keine experimentellen Beweise für seine Ansicht erbracht hatte. Wir glauben durch den Nachweis der Identität des Methylglyoxalins mit unserer Base, die ohne Zweifel als Imidazol aufgefasst werden muss, die Japp'sche Glyoxalinformel experimentell erwiesen zu haben. Die Schwierigkeit, die Bildung des Monochloroxalmethylins oder, wie es nach der von uns gewählten Nomenclatur zu bezeichnen wäre, des

[1]) Diese Berichte XV, 2418; Journ. of Chem. Soc. 1883, 1.
[2]) loc. cit.; siehe auch diese Berichte XVI, 534.

β-Chlor-r-methylimidazols aus Dimethyloxamid mittels Phosphorpentachlorid einfach zu erklären, bleibt bestehen, indessen hat Wallach[1]) selbst bereits den Weg angedeutet, auf welchem diese Reaction auch zu einem nach der Formel von Japp constituirten Körper führen könnte.

Berlin, im Mai 1889.

264. Alfred Einhorn: Die Ueberführung des Anhydroecgonins in Pyridin.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der Kgl. technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 17. Mai.)

Vor einiger Zeit habe ich mir erlaubt, der Gesellschaft mitzutheilen[2]), dass es gelingt, das Anhydroecgonin in eine Base überzuführen, deren Eigenschaften sowohl als die Metallbestimmung ihres Golddoppelsalzes dieselbe als Pyridin erkennen lässt. Inzwischen habe ich die Versuche wiederholt und dabei noch weitere diesbezügliche Beobachtungen gemacht.

Die Verarbeitung des salzsauren Anhydroecgonins geschah in der Weise, dass je 5 g mit 19 ccm concentrirter Salzsäure etwa 8 Stunden im Einschmelzrohr auf 270—280° erhitzt wurden, wobei unter Harzbildung und Abscheidung von Kohle eine Zersetzung eintrat, bei welcher ausser Kohlenwasserstoffen und Chlormethyl noch Ammoniak und Methylamin und andere basische Spaltungsproducte des Anhydroecgonins gebildet werden.

Der Inhalt von 12 Röhren wurde in der Regel gemeinsam verarbeitet, indem man zunächst die saure Flüssigkeit mit Wasserdämpfen destillirte, um ein Gewirr von neutralen Körpern, meistens Kohlenwasserstoffen abzutreiben, deren Trennung bisher nicht gelungen ist und deren letzte Reste sich zweckmässig durch Extraction mit Aether entfernen lassen; machte man die Flüssigkeit nun alkalisch, so trat sofort der Geruch nach Ammoniak, Methylamin und Piperidinbasen auf, welch' letztere sich theilweise als Oel abscheiden. Diese Verbindungen treibt man mit Wasserdämpfen ab und säuert hernach die alkalische Lauge mit Salzsäure an, dunstet sie zur Trockne ein und

[1]) Diese Berichte XVI, 546.
[2]) Diese Berichte XXII. 402.

gewinnt noch unangegriffenes salzsaures Anhydroecgonin durch Extraction mit Alkohol wieder.

Das basische Destillat, welches mit A bezeichnet werden soll, wurde etwa 6mal mit Aether ausgeschüttelt, wodurch 2 ölige Basen extrahirt werden, die beim Verdunsten des Lösungsmittels zurückbleiben. Nachdem man nun dem abdestillirten Aether mit verdünnter Salzsäure die geringen Mengen von Basen, die er immer noch enthält, entzogen hat, löst man die Hauptmenge derselben in der Säure auf und dunstet auf dem Wasserbad ein.

Hierbei färbt sich die Flüssigkeit zunächst violett, dann dunkler und bei längeren Verweilen im Exsiccator scheiden sich Krystalle ab, die sich aber an der Luft schnell wieder auflösen. Da die eine dieser Basen eine secundäre, die andere dagegen eine tertiäre ist lassen sich dieselben ohne Schwierigkeit von einander trennen. Erwärmt man nämlich die Lösung des Basengemisches in überschüssiger Salzsäure mit salpetrigsaurem Natron auf dem Wasserbad, so entsteht eine Nitrosoverbindung, die sich der Flüssigkeit vollständig nur durch sehr häufiges Extrahiren mit Aether entziehen lässt und in Nadeln krystallisirt. Die Nitrosoverbindung löst sich in concentrirter Salzsäure leicht auf und zersetzt sich beim Erwärmen dieser Lösung im Salzsäurestrom auf dem Wasserbad. Macht man hernach die Flüssigkeit alkalisch, so lässt sich mit Wasserdämpfen die freie secundäre Base überdestilliren, die ein Golddoppelsalz liefert, welches nach zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bei 186—187° unter Zersetzung schmilzt und auch aus absolutem Alkohol, welcher dasselbe leicht löst, in durchscheinenden Nadeln erhalten werden kann.

Diese Base, deren Untersuchung noch nicht beendet ist, steht offenbar in naher Beziehung zum Pyridin, denn das Goldsalz liefert beim Destilliren über Zinkstaub eine Pyridinbase.

Zur Isolirung der tertiären Base macht man die saure Flüssigkeit, welcher die Nitrosoverbindung vollständig entzogen worden ist, alkalisch, destillirt die Base mit Wasserdämpfen über, engt das Destillat nach dem Ansäuern mit Salzsäure ein und fällt das Golddoppelsalz aus, welches sich zur Reinigung der Base eignet, weil es in Wasser ziemlich schwer löslich ist.

Dasselbe krystallisirt in kleinen Nadeln, die bei 212° schmelzen und die nach einer freundlichen Mittheilung des Hrn. Prof. Arzruni doppelbrechend sind und wahrscheinlich dem monoklinen System angehören.

Bei der Analyse wurden folgende Werthe erhalten:

Ber. für $C_7H_{13}N.HCl.AuCl_3$			Gefunden			
C	18.67	18.2	18.56	18.00	—	pCt.
H	3.11	3.13	3.12	3.18	—	»
N	3.11	—	—	—	3.25	»
Au	43.56	—	—	—	43.7	»

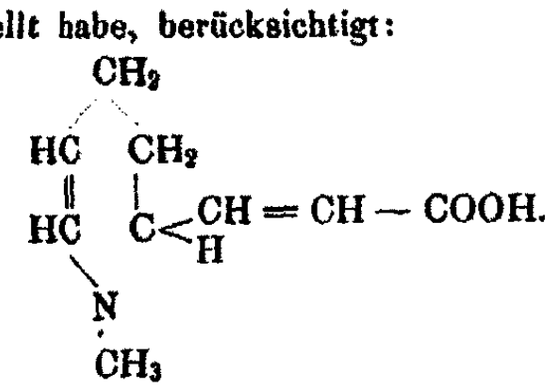
Während Anfangs die Reindarstellung dieser Base immer durch das Golddoppelsalz geschah, wurde neuerdings beobachtet, dass sie in wässeriger Lösung mit Pikrinsäure ein in Wasser sehr schwer lösliches Pikrat bildet, welches sich viel zweckmässiger zur Reinigung verwenden lässt. Dasselbe krystallisirt aus heissem Wasser in prächtigen, langen Nadeln, welche sich von einer bis zur anderen Seite des Krystallisirgefässes erstrecken.

Ber. für $C_7H_{13}N . C_6H_2 . (NO_2)_3 . OH$		Gefunden
N	16.47	16.39

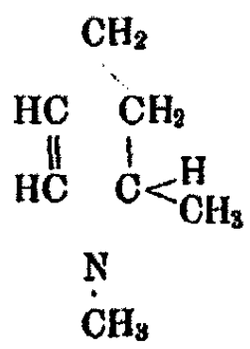
Wenn man die wässrige Lösung des Golddoppelsalzes mit Schwefelwasserstoff zersetzt, vom Schwefelgold abfiltrirt und eindunstet, so erhält man das salzsaure Salz, welches sehr hygroskopisch ist in krystallisirtem Zustand und man kann nun aus der concentrirten Lösung desselben mit Alkalilauge die freie Base in Form eines Oels abscheiden, welches sich in Wasser auflöst und mit Salzsäure Nebel bildet.

Aus der Analyse der Salze ergiebt sich, dass der Verbindung die empirische Formel $C_7H_{13}N$ zukommt; da sie mit salpetriger Säure nicht reagirt, muss man annehmen, dass sie eine tertiäre Base ist, womit ihr sonstiges Verhalten wohl übereinstimmt. Auch gelingt es, sie in eine Pyridinbase überzuführen; wenn man sie nämlich im Einschmelzrohr mit concentrirter Salzsäure 8 Stunden auf 280° erhitzt, so zersetzt sie sich unter Bildung von Kohle und Kohlenwasserstoff. Im Rohr ist Druck enthalten; und es entweicht beim Oeffnen Chlormethyl, welches mit grün gesäumter Flamme brennt. Entfernt man nun neutrale Körper durch Destillation mit Wasserdämpfen, macht hernach alkalisch und destillirt die basischen Verbindungen ab, so kann man jetzt dem Destillat mit Aether ölige Basen entziehen, welche mit Salzsäure eingedunstet Salze hinterlassen, die bei der Einwirkung von salpetriger Säure zum Theil in eine Nitrosoverbindung übergehen, die sich mit Aether extrahiren lässt. Diese Salze liefern bei der Destillation über Zinkstaub unter anderen jetzt eine Pyridinbase, welche möglicherweise Picolin ist, und mit deren Untersuchung ich noch beschäftigt bin.

Dieses Verhalten der Verbindung $C_7H_{13}N$ gestattet schon jetzt die Frage nach der Constitution derselben zu discutiren, wenn man die Formel, welche ich schon früher für ihre Muttersubstanz des Anhydrocyonin aufgestellt habe, berücksichtigt:



Wie diese Verbindung enthält die Base am Stickstoff eine Methylgruppe, wie die Bildung von Chlormethyl beweist, ausserdem ist in ihr auch noch der hydrirte Pyridinring vorhanden, da sie in eine Pyridinbase übergeführt werden kann, deshalb ist es wahrscheinlich, dass sie aus dem Anhydrocyonin in der Weise entstanden ist, dass die Seitenkette an der Stelle der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome gesprengt wurde und die dem hydrirten Pyridinkern benachbarte Methingruppe in die Methylgruppe übergegangen ist, eine Reaction, die durchaus nicht befremden kann, wenn man berücksichtigt, dass z. B. die Chinolylacrylsäure, wie Lehnkering[1]) und ich gezeigt haben, bei der Destillation ihrer Salze theilweise in Chinaldin übergeht, ausserdem werde ich ähnliche Beobachtungen, welche bei der Pyridylacrylsäure gemacht worden sind, später noch mittheilen. Demnach scheint es mir nicht unbegründet anzunehmen, dass die Verbindung $C_7H_{13}N$ ein am Stickstoff methylirtes tetrahydrirtes α-Picolin ist:



Schon in einer früheren Mittheilung habe ich darauf aufmerksam gemacht, dass man aus dem Gemisch der salzsauren Salze der vorstehend erwähnten Basen bei der Destillation über Zinkstaub zu 2 neuen Basen gelangt, von denen die eine Pyridin ist. Da es mir darauf ankam das auf diesem Wege erhaltene Pyridin noch genauer zu untersuchen, habe ich grössere Mengen Anhydroecgonin auf die Basen verarbeitet und das Gemisch der möglichst trockenen salzsauren Salze derselben mit etwa der 20 fachen Menge Zinkstaub fein verrieben und dann aus einem Verbrennungsrohr destillirt, welches mit einer Vorlage versehen war, die ihrerseits mit einem Gefäss, welches verdünnte Salzsäure enthielt, in Verbindung war. Während der Destillation entwickeln sich in reichlicher Menge Gase, welche die vorgelegte Säure passiren und es wird ein Destillat erhalten, welches ausser einem oder auch mehreren Kohlenwasserstoffen und Pyridin noch eine ölige Base enthält. Dasselbe wurde zunächst mit Salzsäure angesäuert und die neutralen Körper durch Extraction mit Aether und Destillation mit Wasserdämpfen entfernt; dann machte man alkalisch, destillirte nun die Basen über und verwandelte sie in die

[1]) Ann. Chem. Pharm. 246, 174.

Golddoppelsalze, welche zunächst einmal aus heissem Wasser und hernach wiederholt aus absolutem Alkohol umkrystallisirt wurden, in welcher das Pyridingoldsalz schwer, das Goldsalz der anderen Base aber so leicht löslich ist, dass eine vollständige Trennung beider nicht schwierig ist.

Zur Analyse wurde das Pyridingoldsalz schliesslich nochmals aus heissem Wasser umkrystallisirt, es lieferte die verlangten Werthe.

	Berechnet für $C_5H_5N.HCl.AuCl_3$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	14.35	13.95	—	pCt.
H	1.44	1.9	—	»
Au	46.89	—	46.96	»

Hr. Prof. Arzruni war so freundlich das aus dem Anhydroecgonin gewonnene Pyridingoldsalz mit dem aus gewöhnlichen Pyridin dargestellten Goldsalz krystallographisch zu vergleichen und machte mir darüber folgende Mittheilungen:

Beide Präparate zeigen keine Abweichungen von einander; sie sind wahrscheinlich monoklin (vielleicht triklin).

Die Krystalle sind lang, spiessig, manchmal flach nach einer der longitudinalen Flächen. Die Endigung ist durch eine oder zwei schräg gelagerte Flächen gebildet. Die stets vorhandene ist gegen die Vertikalaxe unter 62—67° geneigt.

Starker Pleochroismus: nach der Querrichtung Radde 7, p, nach der Längsrichtung 8, t bis 7, u.

Ebene der optischen Axen nahezu parallel der Kante zwischen der herrschenden Endfläche und der Longitudinalfläche, nach der die Krystalle tafelförmig sind. Axen nicht sichtbar, nur ein Büschel.

Schliesslich habe ich einen Theil des durch Abbau erhaltenen Pyridingoldsalzes noch in das Platindoppelsalz übergeführt, welches nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser an demselben Thermometer genau denselben Schmelzpunkt von 238—239° zeigte, wie das aus gewöhnlichem Pyridin erhaltene Platindoppelsalz.

	Ber. für $(C_5H_5N.HCl)_2.PtCl_4$	Gefunden		
Pt	34.2	34.2	33.8	pCt.

Ich gehe nun dazu über, die weitere Verarbeitung des mit Aether extrahirten Destillates A zu beschreiben, welches ausser Ammoniak und Methylamin noch andere Basen enthält. Dasselbe wurde mit Salzsäure angesäuert, eingeengt und daraus dann mit Goldchlorid Doppelsalze gefällt, die in Wasser schwer löslich sind. Entfernt man hernach aus dem Filtrat das überschüssige Gold mit Schwefelwasserstoff, so bleibt beim Eindunsten dann ein Gemenge von Salmiak und salzsaurem Methylamin zurück. Die ausgefällten Goldsalze wurden zunächst ein-

mal aus Wasser umkrystallisirt und dann auf sehr mühsamen Wege aus absolutem Alkohol fractionirt krystallisirt. Nachdem man diese Operation etwa 30 mal wiederholt hatte, war es gelungen, geringe Mengen eines in Alkohol sehr schwer löslichen Goldsalzes, welches in eigelben, langen, feinen, spiessförmigen Nadeln krystallisirt, die bei 247—248° schmelzen, von dem in Alkohol leicht löslichen Goldsalz, welches die Hauptmenge ausmacht, zu trennen. Das letztere wurde schliesslich aus heissem Wasser umkrystallisirt und dabei in Krystallen, die bei 207.5° schmelzen, erhalten. Nach Mittheilungen des Herrn Professor Arzruni, der so freundlich war, dasselbe krystallographisch zu untersuchen, besteht es aus regulären Krystallen mit rhombendodekaëdrischen Wachsthumsformen (4-, 3- und 6strahlige Sterne), ähnlich den Formen des Salmiaks und den Formen von eingeschnürten Würfeln.

Bei der Analyse wurden 17.55 pCt. Kohlenstoff und 3.11 pCt. Wasserstoff und 17.95 pCt. Kohlenstoff und 3.36 pCt. Wasserstoff erhalten, während die Verbindung $C_7H_{11}N.HCl.AuCl_3$ 18.75 pCt. Kohlenstoff und 2.67 pCt. Wasserstoff und ein Goldsalz $C_7H_{13}N.HCl.AuCl_3$ 18.67 pCt. Kohlenstoff und 3.11 pCt. Wasserstoff verlangt. Demnach scheint es, als ob das vorliegende Goldsalz, welches ebenfalls beim Destilliren mit Zinkstaub eine Pyridinbase bildet, noch geringe Verunreinigungen enthält, die bisher selbst mikroskopisch nicht nachweisbar gewesen sind.

Durch die Ueberführung des Anhydroecgonins in Pyridin ist der experimentelle Beweis dafür erbracht, dass das Cocaïn in der That, wie schon lange vermuthet wurde, der Pyridinreihe angehört. Man ist durch diesen Nachweis nunmehr im Stande, worauf schon früher[1]) auf-

[1]) Diese Berichte XXI, 3044.

In dem mir soeben zugegangenen 7. Hefte der Berichte, S. 1126, theilt C. Stoehr mit, dass es ihm gelungen sei, durch Destillation des Ecgonins mit Kalk und Zinkstaub eine Base zu erhalten, welche er für α-Aethylpyridin hält, und die er im Begriff sei mit der synthetischen Base zu vergleichen: andererseits habe ich aus dem methylirten Tetrahydropicolin eine Base erhalten, die noch näher untersucht werden soll und möglicherweise α-Picolin ist. Sollten weitere Experimente, wie zu erwarten ist, die Zugehörigkeit dieser Basen zur α-Reihe bestätigen, so wären damit neue willkommene Beweise für die α-Stellung der Seitenkette im Cocaïn gegeben.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich C. Liebermann auf seine Bemerkungen über die Spaltung der Nebenalkaloïde des Cocaïns in Ecgonin und Säuren, welche er in seiner »Geschichte der Cocabasen« betitelten Abhandlung (diese Berichte XXII, 675) machte, erwidern, dass schon seit dem Januar 1888 — also 9 Monate früher als seine erste diesbezügliche kurze Mittheilung in diesen Berichten XXI, 2342 erschien — der Firma C. F. Boehringer und Söhne in Waldhof bei Mannheim die glatte Spaltung der Nebenalkaloïde zu Ecgonin

merksam gemacht worden ist, über die Stellung eines jeden Atoms im Molekül des Cocaïns wohlbegründete Angaben zu machen, und es darf somit die Aufgabe, die Constitution des Cocaïns festzustellen, als gelöst angesehen werden.

In Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Cl. Gehrenbeck, welcher mich bei diesen Untersuchungen in dankenswerther Weise unterstützt hat, hoffe ich bald Weiteres über die verschiedenen Basen, die aus dem Anhydroecgonin gewonnen worden sind, berichten zu können.

---

265. E. Bourcart: Ueber Bromderivate des Dibenzylketons.

(Eingegangen am 16. Mai.)

Wie ich vor etwa zwei Monaten in der Genfer chemischen Gesellschaft (Aprilheft der Archives des sciences physiques et nat.) mitgetheilt hatte, habe ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. Graebe die Untersuchung der Bromderivate des Dibenzylketons unternommen. Dieser Arbeit lag die Idee zu Grunde, zu einem Diketon und womöglich auch zu dem Diphenyltriketon zu gelangen. Da letzteres inzwischen von H. von Pechmann entdeckt wurde, so habe ich meine Versuche in Betreff dieses interessanten Körpers nicht weiter verfolgt.

Durch Behandeln des in Schwefelkohlenstoff gelösten Dibenzylketons mit Brom in Dampfform wurden je nach der Menge des angewandten Broms folgende vier Verbindungen dargestellt. Dieselben müssen alles Brom in der Seitenkette enthalten, da es sich leicht beim Erhitzen mit Wasser oder Alkohol eliminiren lässt.

Das Monobromdibenzylketon, $C_6H_5.CHBr.CO.CH_2.C_6H_5$, krystallisirt in Nadeln, ist in Alkohol leicht löslich und schmilzt bei 43—44°.

Dibromdibenzylketon bildet aus Ligroïn krystallisirt Nadeln und schmilzt bei 110—111°. Beim Erhitzen desselben mit Alkohol

---

und die Ueberführung desselben in Cocaïn nicht nur bekannt war, sondern von derselben auch schon technisch verwerthet wurde. Die Thatsache, dass man diese Beobachtungen bis vor kurzem geheim hielt, hat ihre Geschichte, auf die einzugehen hier nicht der Ort ist, über die ich jedoch bereit bin, an anderer Stelle Mittheilungen zu machen. Wenn übrigens C. Liebermann die Resultate seiner diesbezüglichen Forschungen wirklich allgemein nutzbar machen wollte, so hätte er sich dieselben doch gewiss nicht patentiren lassen.

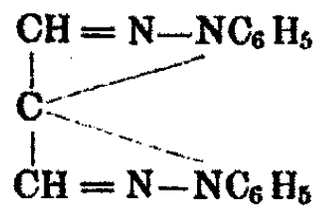
Einhorn.

unter Zusatz von Magnesia wurden Verbindungen erhalten, welche den Formeln $C_{15}H_{10}O_2$ und $C_{15}H_{10}O$ entsprechen. Erstere enthält also zwei Wasserstoffatome weniger als das Diketon $C_6H_5 . CH_2 . CO . CO . C_6H_5$ und ist vielleicht die Formel zu verdoppeln.

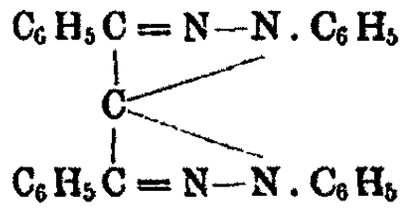
Tribromdibenzylketon, $C_6H_5 . CHBr . CO . CBr_2 . C_6H_5$. Dieses Substitutionsproduct ist dasjenige, welches sich am leichtesten bildet und ist von den anderen Bromderivaten durch Behandeln mit Ligroïn, in dem es beim Erwärmen leicht und wenig in der Kälte löslich ist, gut zu trennen. Es schmilzt bei 81°. Beim Erhitzen mit Wasser habe ich drei Producte erhalten; zwei derselben gaben bei der Analyse Zahlen, die den Formeln $C_{15}H_{10}O$ und $C_{30}H_{22}O_5$ entsprechen.

Das Tetrabromdibenzylketon, $C_6H_5 . CBr_2 . CO . CBr_2 . C_6H_5$, ist in Ligroïn leichter löslich wie das Tribromketon und schmilzt bei 84—85°, also einige Grade höher wie letzteres. Beim Erhitzen mit Wasser oder Alkohol entstehen gleichfalls verschiedene Körper, welche bromfrei waren, aber den Analysen nach mehr Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten als dem Diphenyltriketon entspricht. Diese verschiedenen Verbindungen werde ich erst beschreiben, nachdem ich sie genauer untersucht habe.

Von Interesse war es, das Verhalten des Tetrabromdibenzylketons gegen Phenylhydrazin zu untersuchen, da S. Levy und Witte[1]) im hiesigen Laboratorium gefunden hatten, dass bei Einwirkung von Phenylhydrazin auf symm. Tetrachloraceton ein chlor- und sauerstoffreier Körper entsteht, dem sie folgende Formel beilegen:



In ganz gleicher Weise gelingt es, aus dem Tetrabromdibenzylketon beim Behandeln mit Phenylhydrazin alles Brom und Sauerstoff zu eliminiren. Die beiden Körper wurden zuerst in alkoholischer Lösung erwärmt, und da das gebildete Product noch etwas Brom enthält, letzteres nochmals mit Phenylhydrazin und zwar bis auf 150° erhitzt. Die Zusammensetzung der so gewonnenen Verbindung entspricht der Formel:



[1]) Die betreffenden Thatsachen werden in einer der Redaction der Liebig'schen Annalen eingesandten Arbeit mitgetheilt werden.

Dieselbe ist in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, wenig löslich in Ligroïn und reichlich in Alkohol, Aether und Cloroform; sie lässt sich schwierig krystallisiren; aus Alkohol mit Wasser, dem man zweckmässig etwas Salzsäure zusetzt, gefällt, erhält man sie als bräunlichgelbes Pulver, welches bei 65—70° schmilzt.

Salpetersäure führt sie in ein schön hellgelbes, in Eisessig lösliches Product über. Obiges Phenylhydrazinderivat kann als Abkömmling des Diphenyltriketons aufgefasst werden, wie aus der aufgelösten Formel ersichtlich.

Bei Einwirkung von Phenylhydrazin auf Tribromdibenzylketon unter den gleichen Bedingungen wurde alles Brom, aber nicht der Sauerstoff eliminirt. Die erhaltene Verbindung gleicht der obigen, schmilzt bei 55—60° und entsprechen die Analysen einer Formel, die sich von zwei Molekülen des Tribromketons und drei Molekülen Phenylhydrazin herleitet.

Ich bin mit der weiteren Untersuchung der erwähnten Körper beschäftigt.

Genf. Universitätslaboratorium.

Berichtigungen:

Jahrg. XXII, No. 6, S. 833, Z. 8 v. o. lies: »keine« statt »eine«.
» » » 6, » 836, » 1—4 v. o. lies:
» » » 7, » 938, Anm. [1]) lies: »VIII, 148« statt »XIII, 148«.

Nächste Sitzung: Montag, 27. Mai 1889, 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 27. Mai 1889.

Vorsitzender: Hr. C. Scheibler.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Falkenbach, F., Elberfeld;
Kraus, Alfred, Wien;
Ewer, Adolph, Berlin;
Meerson, Dr. S., Zawiercie;
Kundrát, Fr., Pilsen (Böhmen);
Anderlini, Dr. Francesco, Padua.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Talini, Eugenio, } chem. Univ.-Labor. Pavia (durch
Zambeletti, Leopoldo, } T. Brugnatelli und G. Bertoni);

Bertram, August, Gartenstr. 162 II,
Heim, Max, Leipzigerstr. 39,
Strecker, Hans, Karlstr. 26 III,
Garny, Fritz, Auguststr. 77/78 III, } Berlin (durch W. Will und F. Mylius);

Glaser, Fritz, } chem. Institut Strassburg i./E. (durch
Avenarius, Curt, } R. Fittig und L. Wolff);

Berger, Gustav, Brüderstr. 5 III,
Pusch, August, Elisenstr. 21 I,
Wolfrum, August, Leplaystr. 3 II, } Leipzig (durch R. Behrend und H. Mager);

Schmidner, Ed., Kaiserstrasse 2 I,
Herzfelder, Hugo, Maxstrasse 4, } Würzburg (durch L. Knorr und W. Wislicenus);

Warren, W. H., 34½ Shepard St., } Cambridge,
Bentley, W. B., Boylston Hall, } Mass.
Burbank, C. B., Henderson, Henderson Co., Ky.
Hendrixson, W. S., Yellow Springs, Ohio
Swinburne, S. F., Natick, Mass. } (durch H. B. Hill und C. L. Jackson);

Thomson, Prof. John M., King's College, London (durch F. R. Japp und T. E. Thorpe);
Stettenheimer, L., Arcisstr. 1, München (durch Eug. Bamberger und L. Claisen);
Euler, Wilhelm, Inselstr. 13 III,
Freund, Franz, Alexanderstr. 40 II,
Haussmann, Emil, Anger-Crottendorf, Wilhelmstr. 5,
Löwenherz, Richard, Nürnbergerstr. 22,
Offenhauer, Paul, Hohestr. 39 I,
Stewart, Andrew, Inselstr. 13 III,
} Leipzig (durch R. Behrend und H. Mager);
Gesell, Ludw. Bernh., Eichendorffstr. 10 III, Berlin N. (durch H. Landolt und W. Marckwald).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

613. Arata, Pedro N. El clima y las condiciones higiénicas de la ciudad de Buenos Aires. Buenos Aires 1889.

Der Vorsitzende: C. Scheibler.

Der Schriftführer: I. V. W. Will.

Mittheilungen.

266. L. Gattermann und P. Jacobson: Notiz zur Geschichte des Primulins.

(Eingangen am 16. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In dem uns soeben zugehenden Heft 7 dieser »Berichte« veröffentlicht Hr. A. G. Green eine Abhandlung »über die Einwirkung von Schwefel auf Paratoluidin« (S. 968). In dieser Abhandlung wird gegen uns der Vorwurf erhoben, dass wir durch unsere, den gleichen Gegenstand betreffenden Mittheilungen[1]) in ein Arbeitsgebiet eingegriffen hätten, welches »unzweifelhaft« als Hrn. Green angehörig zu betrachten sei. Dieser Vorwurf erhält eine besondere Schärfe durch die unmittelbar vorangehende Bemerkung, Hr. Green hätte sich in der Hoffnung getäuscht gesehen, »dass sich das bekannte entgegenkommende Verhalten der deutschen Chemiker auch auf einen

[1]) Diese Berichte XXII, 300 und 422.

englischen Fachgenossen erstrecken würde«. Im Hinblick auf die darin ausgesprochene Anschuldigung, dass wir eine Rücksicht, welche zwischen deutschen Chemikern als zum guten Ton gehörig betrachtet wird, einem ausländischen Collegen gegenüber ausser Acht gelassen hätten, sehen wir uns zu der folgenden kurzen Darlegung der Sachlage veranlasst.

Es ist allgemein üblich, dass ein Forscher, wenn er sich die Bearbeitung eines bestimmten Gebietes zu reserviren wünscht, seinen Fachgenossen diesen Wunsch in der Weise zu erkennen giebt, dass er einige neue von ihm auf diesem Gebiete erzielte Ergebnisse mittheilt und ihre weitere Verfolgung in Aussicht stellt. Hätte Hr. Green in seiner Mittheilung über das Primulin[1]) angegeben, dass dieser interessante Farbstoff ein Schwefelderivat des Paratoluidins ist, und dass das Studium der Einwirkung von Schwefel auf Toluidin auch weiterhin den Gegenstand seiner Untersuchungen bilden wird, so würde ihm dasselbe gern von uns überlassen worden sein, obwohl grade in diesem Falle die Berechtigung seines Anspruchs auf alleinige Bearbeitung der Reaction besonders zweifelhaft gewesen wäre. Denn diese Reaction ist schon vor 18 Jahren von Merz und Weith studirt worden, und grade die Entstehung des Dehydrothiotoluidins — jener Base, mit welcher sich vorzugsweise unsere das Missfallen des Hrn. Green erregenden Mittheilungen beschäftigen, — ist nicht durch Hrn. Green, sondern durch das Patent No. 35 790 von Dahl & Co. zuerst bekannt geworden.

Jenes allgemein übliche Verfahren scheint uns das einzige zu sein, durch dessen Befolgung man seinen Fachgenossen die Rücksicht, ein Arbeitsgebiet zeitweise nicht zu betreten, zur Pflicht machen darf. Hr. Green hat diesen Weg nicht eingeschlagen. In der citirten Abhandlung bespricht er zwar eingehend die tinctorialen Eigenschaften des Primulins, sagt aber über die Abstammung desselben kein Wort und macht bezüglich seiner Constitution nur die vielsagende Andeutung, dass der neue Farbstoff das Salz einer Amidosulfosäure ist. Hr. Green hat demnach die eigenthümliche Methode befolgt, die Auffindung desjenigen Arbeitsgebiets, welches er als ihm allein zugehörig angesehen wissen will, gänzlich der Divinationsgabe seiner Fachgenossen zu überlassen. Wir zweifeln nicht, dass Hr. Green seine guten Gründe dafür gehabt hat, und verdenken es ihm keineswegs, dass er die Entstehungsweise seines Farbstoffs einige Zeit geheim zu halten wünschte. Dann aber musste er sich darüber klar werden, dass ein Forscher, der seine wissenschaftlichen Resultate verbirgt oder sie nur in geheimnissvoller Weise andeutet, nicht das Recht hat, sich zu beklagen, wenn von anderer Seite an der Auf-

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1888, VII, 179.

klärung des Gebiets gearbeitet wird, welches er selbst im Dunkeln zu lassen sich veranlasst sah.

Bei dieser Sachlage sehen wir keinen Grund, das einmal betretene Gebiet wieder zu verlassen. Der Eine von uns (G.) ist mit Versuchen beschäftigt, das Dehydrothiotoluidin und ebenso die reine Primulinbase durch Oxydation von geeigneten Thioamiden zu gewinnen, wie ihm in Gemeinschaft mit Hrn. Pfitzinger[1]) dies für das amidfreie Dehydrothiotoluidin bereits gelungen ist.

Göttingen, den 15. Mai 1889.

---

267. Eug. Bamberger und Will. Jay Schieffelin: Ueber Hydrirung von Ortho- und Paranaphtylendiamin und über 2, 7-Naphtylendiamin.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(XIII. Mittheilung über hydrirte Naphtylamine.)

(Eingegangen am 18. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Von Diaminen des Naphtalins ist bisher nur ein einziges — dasjenige der Stellung 1, 5 — auf sein Verhalten gegen nascirenden Wasserstoff untersucht worden; unter der nach zahlreichen Erfahrungen wohl gerechtfertigten Voraussetzung, dass die vier hinzutretenden Wasserstoffatome nur einen der beiden Benzolkerne aufsuchen würden, war die Constitution der entstehenden Hydrobase von vornherein sicher bestimmt; der strenge Beweis für die Richtigkeit derselben und damit auch jener Voraussetzung ist überdies durch den Abbau des sich davon ableitenden ac. Tetrahydro-α-naphtylamins geliefert worden[2]).

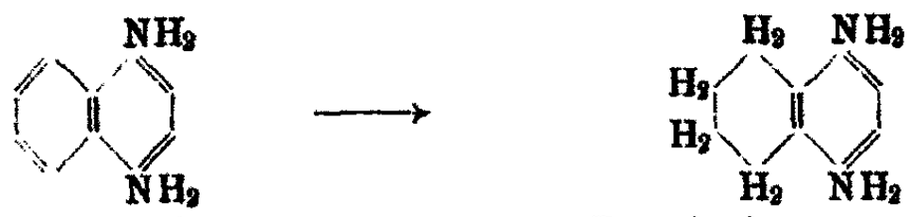
Anders liegen die Verhältnisse bei den beiden auf den folgenden Blättern behandelten Naphtylendiaminen von der Stellung 1, 2 und 1, 4, deren Amidogruppen nicht wie in jenem über das Molekül symmetrisch vertheilt sind. An diese knüpft sich die nämliche Frage wie an die Monamine des Naphtalins: welcher Theil des Moleküls wird zum Träger der additionellen Wasserstoffatome?

---

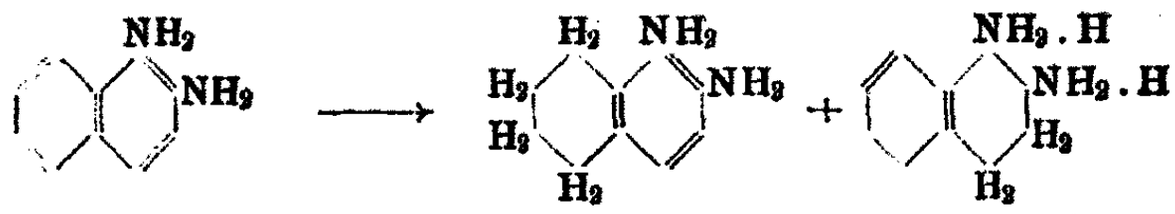
[1]) Diese Berichte XXII, 1063.

[2]) Bamberger und Bammann, diese Berichte XXII, 968.

Das Experiment hat gezeigt, dass die Antwort nicht anders ausfällt als bei den einfach amidirten Basen[1]): in dem Fall, dass beide Amidogruppen die α-Stellung einnehmen — beim Paranaphtylendiamin — wird nur ein aromatisches Hydroderivat — im andern Fall dagegen, bei dem Orthokörper, dessen einer Substituent sich in der β-Stellung befindet, ein Gemenge aromatischer und alicyclischer Abkömmlinge erhalten:

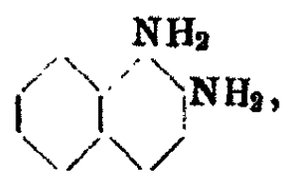


p-Naphtylendiamin — ar. Tetrahydro-*p*-naphtylendiamin



o-Naphtylendiamin — ar. + ac. Tetrahydro-*o*-naphtylendiamin

Die Eigenschaften jeder dieser drei Körper ergeben sich aus der allgemeinen Charakteristik hydrirter Basen, welche der Eine von uns kürzlich entworfen hat[2]).

Orthonaphtylendiamin,  ,

ist schon von Griess[3]) und von Lawson[4]) erhalten worden; letzterer hat durch den Nachweis seiner Beziehungen zum β-Naphtochinon die Stellung der Amidogruppen ermittelt.

Wir haben die Base anfangs durch Spaltung eines im Handel befindlichen Farbstoffs, des »Hessisch Purpur N« bereitet, welcher durch Combination von Diamidostilbendisulfosäure mit zwei Molecülen β-Naphtylamin dargestellt wird[5]). Die Reduction, am zweckmässigsten in alkalischer Lösung mit Zinkstaub auszuführen, liefert indess keine befriedigende Ausbeute, so dass wir es vorzogen, das Combinationsproduct von Diazobenzolchlorid mit β-Naphtylamin als Aus-

[1]) Bamberger, diese Berichte XXII, 773.
[2]) loc. cit. pag. 770.
[3]) Diese Berichte XV, 2193.
[4]) Diese Berichte XVIII, 800, 2425.
[5]) D. R. P. 38735, Kl. 22; Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrikation, pag. 510.

gangsmaterial zu benutzen; auf diese Weise gestaltet sich die Darstellung des Orthonaphtylendiamins zu einer mühelosen, schnell verlaufenden und wenig kostspieligen Operation.

Man verfährt auf folgende Weise: Die Diazobenzolchloridlösung, bereitet aus 93 g Anilin, 245 g 40procentiger Salzsäure, 245 g Wasser und 71 g in wenig Wasser gelöstem Natriumnitrits, wird langsam und unter Umrühren zur lauwarmen Lösung von 143 g β-Naphtylamin in einem Liter 90procentigen Alkohols hinzugefügt; das Phenylazo-β-naphtylamin fällt sofort in glänzenden rothen Nadeln mit grünem Oberflächenschimmer aus. Nach Zusatz von 45 g krystallisirtem Natriumacetat, wodurch die Reaction vollendet wird, und nach hinreichender Abkühlung saugt man den Niederschlag ab. Sammelt man noch die geringe, in der Mutterlauge verbleibende Menge, so ist die Ausbeute quantitativ.

Zur Darstellung des Naphtylendiamins löst man 10 g des Farbstoffs in 300 g kochender Essigsäure (1 : 5) und fügt so oft Zinkstaub[1]) in kleinen Portionen hinzu, bis die rothe Farbe der Flüssigkeit in Hellgelb umgeschlagen ist. Filtrirt man nun die kochende Lösung in verdünnte Schwefelsäure, so scheidet sich das Sulfat der gesuchten Base als glänzender, weisser Krystallbrei aus, welcher beim Erkalten den ganzen Gefässinhalt zum Erstarren bringt. Man sammelt ihn auf einem Colirtuch, trägt ihn — nachdem er mit schwefelsäurehaltigem Wasser gewaschen ist — noch feucht in heisse Sodalösung ein, kocht — eventuell nach Zusatz von Wasser — bis zur vollständigen Lösung, setzt Thierkohle hinzu und filtrirt; die erkaltende Lösung setzt die Base in atlasglänzenden, silberweissen Blättern ab, welche ohne weitere Reinigung den richtigen Schmelzpunkt 95 bis 96° zeigen (Griess 95°, Lawson 94°). An der Luft färben sie sich, wenn sie nicht ganz trocken sind, rosa und schliesslich braun. Die Ausbeute ist befriedigend: aus 100 g Farbstoff werden gegen 50 g Naphtylendiamin erhalten, während die Theorie 66 g fordert; die Differenz erklärt sich beinahe ausschliesslich durch die erhebliche Löslichkeit der Base in Wasser; den dadurch entstehenden Verlust durch Aetherextraction auszugleichen, verlohnt wohl kaum der Mühe.

Die durch Spaltung von Hessisch Purpur N

$$\begin{array}{l} CH \cdot C_6H_3 \begin{cases} SO_3Na \\ N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2 \ (\beta) \end{cases} \\ \| \\ CH \cdot C_6H_3 \begin{cases} N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2 \ (\beta) \\ SO_3Na \end{cases} \end{array}$$

erhaltene und durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gereinigte Base zeigte die gleichen Eigenschaften — ein Beweis übrigens für die Richtigkeit der Farbstoffformel.

---

[1]) Lawson reducirte mit Zinnchlorür oder Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung.

Zur Charakteristik der bisher verhältnissmässig wenig untersuchten Base wurden von Hrn. Schieffelin folgende Verbindungen dargestellt und analysirt:

Phenylamidonaphtylharnstoff, $CO<^{NH(C_6H_5)}_{NH(C_{10}H_6 . NH_2)}$, aus 1 g Base und 1.5 g Phenylcyanat in Benzollösung unter Kühlung bereitet, scheidet sich als gallertartiger Niederschlag aus und wird durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol gereinigt. Er stellt ein körniges Krystallpulver dar, dessen Schmelzpunkt bei 335° noch nicht erreicht war.

0.0947 g gaben 12.5 ccm Stickstoff bei t = 7.5° und b = 722 mm.

Ber. für $C_{10}H_6(NH_2)_2 . CONC_6H_5$		Gefunden
N	15.02	15.17 pCt.

Naphtylendiphenylharnstoff, $CO<^{NH . C_{10}H_6 . NH}_{NHC_6H_5C_6H_5HN}>OC$ entsteht gleichzeitig mit dem erstbeschriebenen Harnstoff und wird durch Auskochen mit Alkohol, worin er nahezu unlöslich ist, in reinem Zustand isolirt. Im Aussehen und Verhalten beim Schmelzversuch unterscheidet er sich nicht von dem Monocyanat. In Schwefelkohlenstoff ist er garnicht, in Benzol und Aether — selbst bei Siedetemperatur — sehr schwierig löslich.

0.1122 g gaben 13.7 ccm Stickstoff bei t = 8.5° und b = 722 mm.

Ber. für $C_{10}H_6(NH_2)_2, 2(CONC_6H_5)$		Gefunden
N	14.14	13.97 pCt.

Naphtylendiphenyldithioharnstoff,

$$CS<^{NH . C_{10}H_6 . NH}_{NHC_6H_5C_6H_5NH}>CS,$$

wurde durch mehrstündiges Erwärmen einer alkoholischen Lösung von 1 g Base und 1.7 g Phenylsenföl auf dem Wasserbade und Umkrystallisiren der beim Erkalten sich abscheidenden nadligen Krystalle in Form schwach gelber Nadeln erhalten, welche sich unter Zersetzung bei etwa 355—360° verflüssigen.

0.1155 g gaben 12.7 ccm Stickstoff bei t = 11° und b = 729 mm.

Ber. für $C_{10}H_6(NH_2)_2 + 2 . CSNC_6H_5$		Gefunden
N	13.08	12.72 pCt.

Ar. Tetrahydro-o-naphtylendiamin,

Bei der Hydrirung wurden auf 10 g o-Naphtylendiamin 14 g Natrium verwendet. Die Reactionserscheinungen und die Art der Aufarbeitung entsprechen den in früheren Mittheilungen ähnlichen Thema's gemachten Angaben.

Nachdem der unten zu erwähnende alicyclische Begleiter in Form seines Carbonats entfernt ist, hat man eine ätherische Lösung der aromatischen Hydrobase, aus welcher die letztere unschwer durch Abdestilliren des Lösungsmittels und Umkrystallisiren des Rückstandes aus siedendem Wasser in reinem Zustand zu isoliren ist. Aus der erkaltenden Flüssigkeit scheidet sie sich in benzoësäureähnlichen, weissen Prismen ab — und zwar in einer Quantität von etwa 15 pCt. bezogen auf die Menge des Naphtylendiamins.

Ar. Tetrahydro-*o*-naphtylendiamin bildet atlasglänzende, flache Nadeln, welche bei 84° schmelzen und bei 220° unter einem Druck von 81 mm unzersetzt sieden. In Aether, Alkohol und heissem Wasser sind sie leicht löslich. Sie zeigen die Gruppeneigenschaften aromatischer Hydrobasen. Platinchlorid färbt ihre Chlorhydratlösung in der Kälte himbeerroth und nach kurzer Zeit, schneller beim Erwärmen scheidet sich metallisches Platin ab; ammoniakalisches Silbernitrat wird ebenfalls zu Metall reducirt, welches sich als Spiegel an der Wandung abscheidet, indem die Flüssigkeit gleichzeitig eine himbeerrothe Färbung annimmt. Eisenchlorid, das mit dem unhydrirten Naphtylendiamin eine anfangs olivengrüne, bald in Braun und Orange, beim Erwärmen in Goldgelb übergehende Farbe erzeugt, färbt die salzsaure Hydrobase in der Kälte prachtvoll carmoisinroth; beim Kochen wird die Lösung schmutzig braunroth und trüb. Kaliumbichromat und Schwefelsäure färbt das nichthydrirte Diamin erst grün, dann braun und schliesslich gelb (welche Farbe sich beim Erwärmen nicht ändert), das hydrirte dagegen in der Kälte tief bordeauxroth, während in der Wärme Bräunung und Trübung eintritt.

Die Analyse führte zur Formel eines Tetrahydroderivats:

0.1818 g gaben 0.4953 g Kohlensäure und 0.1436 g Wasser.

	Ber. für $C_{10}H_{14}N_2$	Gefunden
C	74.08	74.30 pCt.
H	8.64	8.77 »

Die Salze des hydrirten Orthonaphtylendiamins sind ungleich leichter in Wasser löslich als diejenigen des nichthydrirten.

Das Chlorhydrat, $C_{10}H_{10}.(NH_2)_2, 2HCl$, scheidet sich beim Abkühlen der wässerigen Lösung in tafelförmigen, glänzenden Krystallen aus, welche unter Zersetzung gegen 260° schmelzen und in Wasser leicht, in Salzsäure schwer löslich sind.

0.2140 g gaben 0.2710 g Chlorsilber.

	Ber. für $C_{10}H_{10}(NH_2, HCl)_2$	Gefunden
Cl	30.21	31.30 pCt.

Das Nitrat, $C_{10}H_{10}(NH_2)_2, 2HNO_3$, besitzt die Eigenschaft vieler alicyclischer Nitrate, in Wasser ziemlich schwierig löslich zu

sein; es scheidet sich auf Zusatz von Salpeter oder Salpetersäure zur Lösung des Chlorhydrats nach wenigen Augenblicken in atlasglänzenden, silberweissen Blättern aus, welche bei 201° schmelzen. In feuchtem Zustand färben sie sich an der Luft bald rosa.

0.0914 g gaben 15.5 ccm Stickstoff bei t = 10° und b = 711 mm.

Ber. für $C_{10}H_{10}(NH_2, HNO_3)_2$		Gefunden
N	19.44	19.00 pCt.

Diacetyltetrahydro-*o*-naphtylendiamin.

1 g Chlorhydrat, 0.5 g entwässertes Natriumacetat und 1.5 g Essigsäureanhydrid wurden 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, einige Zeit mit lauwarmem Wasser digerirt und in siedendem unter Zusatz von Thierkohle gelöst; beim Erkalten scheidet sich das Acetylproduct als Brei seideglänzender, verfilzter, weisser Nadeln vom Schmelzpunkt 245° ab, welcher sich auch nach wiederholtem Umkrystallisiren nicht mehr ändert und um 15° höher liegt als der des correspondirenden, unhydrirten Körpers[1]). Die Krystalle sind in Chloroform und Alkohol sehr leicht, in Aether, Ligroïn und kaltem Wasser schwer löslich.

0.1259 g gaben 13 ccm Stickstoff bei 10.5° und 720 mm Barometerstand.

Ber. für $C_{10}H_{10}(NHC_2H_3O)_2$		Gefunden
N	11.38	11.66 pCt.

In Chloroformlösung nimmt es kein Brom additionell auf, denn die nach der Behandlung mit diesem hinterbleibenden und mit schwefliger Säure gewaschenen Krystalle zeigten den unveränderten Schmelzpunkt 249°.

Die

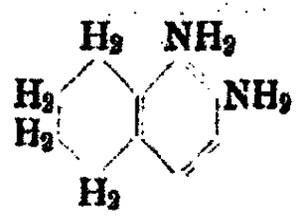
Constitution des Tetrahydro-*o*-naphtylendiamins

war durch einen Oxydationsversuch unschwer zu ermitteln, nachdem bereits durch das Verhalten des Acetylproductes gegen Brom der Eintritt der vier additiven Wasserstoffatome in nur einen der zwei Benzolkerne festgestellt war.

Durch Behandlung von 4 g Base mit 14 g Kaliumpermanganat unter den öfters angeführten Cautelen wurde eine in glasglänzenden Nadeln krystallisirende, bei 149.5° schmelzende und bei 144° wieder erstarrende, in heissem Wasser leicht lösliche Säure gewonnen, deren in bläulich grünen Flocken ausfallendes Kupfersalz sich nach mehrtägigem Verweilen unter Wasser in schwere, himmelblaue Krystallkörner umwandelte. Die Bildung von Adipinsäure — denn dieser

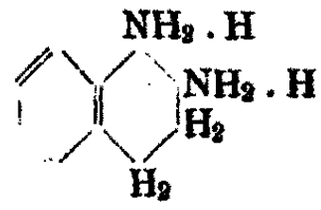
[1]) Lawson, diese Berichte XVIII, 801.

gehören die genannten Eigenschaften an — gestattet den sicheren Rückschluss auf die Formel



Die gewöhnliche Begleiterin der Adipinsäure unter den Oxydationsproducten aromatischer Hydrobasen — Oxalsäure — fehlte auch in diesem Falle nicht; sie konnte aus der wässrigen Lösung, aus welcher zuvor die Adipinsäure durch Extraction mit Aether entfernt war, in Form ihres Calciumsalzes isolirt werden.

Ac. Tetrahydro-o-naphtylendiamin,



entsteht bei der Hydrirung des *o*-Naphtylendiamins nur in äusserst geringer Menge; man findet es zur Hauptsache in der wässrigen Schicht, während der Amylalkohol vorzugsweise das aromatische Hauptproduct der Reaction aufnimmt.

Zur Isolirung der alicyclischen Base dampft man die angesäuerte wässrige Lösung ein, giesst vom ausgeschiedenen Kochsalz ab, fällt die Base mit Natronlauge unter Kühlung und schlägt sie aus der ätherischen Lösung in Form des Carbonats als weisses, glänzendes Krystallpulver nieder. Diese Behandlung ist so oft zu wiederholen, bis das aus dem kohlensauren Salz bereitete Chlorhydrat nicht mehr die für die aromatische Hydrobase angegebenen Farbreactionen zeigt.

Wir waren wegen Substanzmangel ausser Stande, die Zusammensetzung der Base auch analytisch zu begründen; gleichwohl ist die oben gegebene Formel durch ihre Reaction hinreichend sicher verbürgt. Sie lässt keine der früher angegebenen alicyclischen Charaktere[1]) vermissen, weder die kräftige Basicität, die sich im Geruch, in der Reaction auf Pflanzenfarbstoffe, im Verhalten gegen Ammoniaksalze und gegen Kohlensäure äussert, noch die Farbreactionen, welche durch Eisenchlorid und Kaliumbichromat hervorgerufen werden. Auch die Beständigkeit des in goldgelben, hübschen Nadeln krystallisirenden, selbst in kaltem Wasser nicht schwer löslichen Chloroplatinats ist eine Gruppeneigenschaft alicyclischer Basen. Von sonstigen Salzen haben wir nur das Chlorhydrat kennen gelernt, welches in Wasser leicht löslich ist und in glasglänzenden, farblosen Nadeln krystallisirt.

---

[1]) Diese Berichte XXII, 770.

Tetrahydro-p-naphtylendiamin[1]), 

haben wir genau entsprechend der oben für die Orthoverbindung gegebenen Vorschrift dargestellt; zur Combination mit Diazobenzolchlorid wird in diesem Fall α-Naphtylamin gewählt. Der Farbstoff von der Formel $C_6H_5—N_2—C_{10}H_6—NH_2$ scheidet sich in nahezu theoretischer Menge als Brei prachtvoll metallisch glänzender, grüner Nadeln aus, welche noch feucht mit Zinkstaub und kochendem Wasser[2]) — nach Erfahrungen von Dr. Boekmann wird die Essigsäure in diesem Falle vortheilhaft weggelassen — reducirt werden. Filtrirt man die siedende, entfärbte Flüssigkeit in verdünnte Schwefelsäure, so scheidet sich das Sulfat des Paradiamins in glänzenden, weissen Nadeln aus, welche nach hinreichender Abkühlung das ganze Gefäss durchsetzen. Die aus je 24 g Farbstoff erhaltene, noch feuchte Sulfatmenge wird nun zu einem halben Liter Sodalösung gegeben und unter Umrühren mässig auf dem Wasserbade erwärmt — nicht länger als etwa fünf Minuten, nach welcher Zeit die Krystallmasse eine gleichmässig grünlich gelbe Farbe angenommen hat — ein Zeichen, dass die Umwandlung des Salzes in die freie Base vollendet ist. Kühlt man jetzt rasch ab, so findet man den Schmelzpunkt der gut abgesaugten und mit wenig kaltem Wasser gewaschenen Krystalle des Paranaphtylendiamins, welche durch Aufstreichen auf poröses Porzellan möglichst schnell getrocknet werden, bei 118°, also nur zwei Grad niederer als denjenigen der chemisch reinen Substanz.

Die Unbeständigkeit derselben — besonders im feuchten Zustand —, welche schon von früheren Beobachtern erwähnt wird, ist auch uns nicht entgangen; wir haben daher nur frisch bereitetes Material für Hydrirungszwecke verwendet.

Diacetyl-*p*-napthylendiamin.

stellten wir dar — da die Acetylirung der Base bisher noch nicht ausgeführt war — durch mehrstündiges Erwärmen mit dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid, Versetzen mit Wasser, Aufkochen unter Zusatz von Thierkohle und Erkaltenlassen der filtrirten Lösung als glänzende, weisse Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 305°, deren Analyse folgende Zahlen ergab:

0.0909 g gaben 9.6 ccm bei 10° und 713 mm Barometerstand.

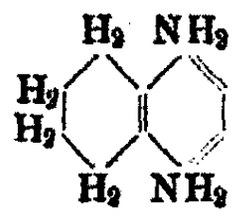
---

[1]) Die Untersuchung dieses Körpers wurde in Gemeinschaft mit Hrn. Curt Bieler begonnen, wegen Erkrankung desselben mit Hrn. Schieffelin fortgesetzt.

[2]) Wir haben immer nur 6 g Farbstoff in einer Portion reducirt.

Ber. für $C_{10}H_6(NHC_2H_3O)_2$		Gefunden
N	11.57	11.74 pCt.

Durch Behandeln von α-Amidoacetnaphtalid mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natrium hat Kleemann[1]) einen mit dem unsrigen offenbar identischen Körper erhalten, dessen Schmelzpunkt bei 303—304° von ihm angegeben wird.

Ar. Tetrahydro-p-naphtylendiamin, 

14 g Diamin wurden mit 25 g Natrium in Portionen von je 5 g reducirt. Die Lösung, im Anfang tief rothbraun, hellt sich im Verlauf des Processes mehr und mehr auf und ist zum Schluss schwach weingelb. Die Art der Verarbeitung entspricht früheren Vorschriften. Nachdem die basischen Reactionsproducte in der ätherischen Lösung gesammelt sind, sendet man durch dieselbe unter sorgfältiger Kühlung mit Eis einen getrockneten Salzsäurestrom, welcher das Chlorhydrat des Hydrodiamins in voluminösen, grünlich gefärbten Flocken ausscheidet. Nach dem Absaugen und Trocknen auf Thon bilden sie ein brauses Pulver. Zur Reinigung löst man dasselbe in wenig heissem Wasser, behandelt kurze Zeit mit Thierkohle und fügt zur gut abgekühlten Lösung concentrirte Salzsäure: das Chlorhydrat fällt nun ganz rein als schneeweisses, glitzerndes Krystallpulver aus; man trocknet es möglichst rasch auf porösem Porzellan, weil es sich in feuchtem Zustand an der Luft schnell grün färbt. Der Schmelzpunkt war bei 360° noch nicht erreicht, doch schwärzt es sich bereits bei etwa 230°. In Wasser ist es leicht löslich.

0.1315 g gaben 0.1617 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{10}H_{10}(NH_2, HCl)_2$		Gefunden
Cl	30.21	30.41 pCt.

Die Base selbst wird durch Zusatz von Alkalien in Oeltröpfchen abgeschieden, welche bei 20 mm Druck unzersetzt destillirbar sind und sich in der gekühlten Vorlage zu einer weissen, nadligen Krystallmasse condensiren, welche an Unbeständigkeit den correspondirenden, nichthydrirten Körper noch übertrifft; bei Berührung mit der Luft färbte sie sich nacheinander rothbraun, grün, violett, und war nach kurzer Zeit gänzlich verharzt.

Das Verhalten des hydrirten *p*-Naphtylendiamins ist dasjenige aromatischer Hydrobasen. Die Farbreactionen sind denjenigen der Muttersubstanz sehr ähnlich. Die wässrige Lösung des Chlorhydrats

[1]) Diese Berichte XIX, 334.

wird auf Zusatz von Eisenchlorid im ersten Moment prachtvoll smaragdgrün, sofort darauf rothbraun; beim Erwärmen hellt sie sich allmählich auf. Kaliumbichromat und Schwefelsäure erzeugen eine rothbraune, beim Erwärmen in Grünbraun übergehende Färbung.

Silbernitrat wird in ammoniakalischer Lösung schon in der Kälte nach wenigen Secunden zu Metall reducirt, indem sich die Lösung im ersten Moment blau färbt.

Platinchlorid erzeugt zuerst eine gelbe, dann eine himbeerrothe Färbung unter allmählicher Abscheidung metallischen Platins, welche beim Erwärmen augenblicklich erfolgt.

Bei allen diesen Oxydationsvorgängen, beim Kochen der sauren Lösung mit Kaliumbichromat, mit Eisenchlorid und mit Platinchlorid tritt der intensive Geruch des α-Naphtochinons auf; offenbar findet hier — ebenso wie bei analoger Behandlung des ar. Tetrahydro-α-naphtylamins [1]) — zunächst Abspaltung des additionellen Wasserstoffs und daher Regeneration der unhydrirten Base statt, welche in zweiter Reactionsphase weiterer Oxydation anheimfällt.

Wir bemerken noch, dass die Salze des hydrirten Diamins wesentlich leichter in Wasser löslich sind als diejenigen des unhydrirten.

Diacetyltetrahydro-*p*-naphtylendiamin

entsteht bei zweistündiger Digestion von 1 g Chlorhydrat, 0.5 g Natriumacetat und 1.5 g Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad. Es krystallisirt aus erkaltendem Wasser in langen, weissen, seideglänzenden Nadeln, welche bei 285° schmelzen — also 20° niedriger als der um 4 Wasserstoffatome ärmere Körper. In kaltem Wasser sind sie nur äusserst wenig, reichlicher in kochendem löslich; Chloroform und Aether nehmen auch bei Siedetemperatur nicht viel davon auf, während siedender Alkohol ein ziemlich gutes Lösungsmittel ist, der die Substanz in hübschen Nädelchen absetzt.

0.1302 g gaben 0.3296 g Kohlensäure und 0.0905 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_{10}(NHC_2H_3O)_2$		Gefunden
C	68.29	68.62 pCt.
H	7.32	7.70 »

Bei gewöhnlicher Temperatur in Chloroformlösung mit Brom behandelt bleibt das Acetylproduct unverändert.

Die

Constitution des Tetrahydro-p-naphtylendiamins

geht aus seinem Verhalten bei der Oxydation hervor. Mit dem drei und einhalbfachen Gewicht Kaliumpermanganat behandelt, verwandelt es sich in Adipinsäure, welche am Schmelzpunkt und sonstigen Eigen-

[1]) Bamberger und Althausse, diese Berichte XXI, 1902.

schaften erkannt wurde. Die von uns erhaltene Menge gestattete sogar die Bestätigung auf elementar-analytischem Wege:

0.1088 g gaben 0.1880 g Kohlensäure und 0.0671 g Wasser.

	Ber. für $C_6H_{10}O_4$	Gefunden
C	49.32	49.39 pCt.
H	7.00	7.18 »

In der wässerigen Lösung, welche nach dem Ausäthern der Adipinsäure hinterblieb, fand sich Oxalsäure vor, durch Zusatz von Natriumacetat und oxalsaurem Ammon als Oxalat ausfällbar.

2, 7-*Naphtylendiamin*, 

Diese Base war zur Zeit unserer Versuche noch nicht bekannt; wir haben sie aus dem nach der Vorschrift von Ebert und Merz — zweckmässig unter Anwendung eines Nickeltiegels — dargestellten 2, 7-Dioxynaphtalin vom Schmelzpunkt 186° bereitet, indem wir dasselbe 8 Stunden mit dem vierfachen Gewicht Chlorcalciumammoniak auf 260—270° erhitzten. Der rosa gefärbte, krytallinische Röhreninhalt, dessen oberer Theil aus sublimirten Krystallen der gesuchten Base bestand, gab letztere an kochende, verdünnte Salzsäure ab, welche sie beim Versetzen mit Ammoniak in Form eines weissen, voluminösen Niederschlags fallen lässt. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser nimmt sie die Form atlasglänzender, silberweisser, sich an feuchter Luft bald rosa färbender Blättchen an. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 159°.

Als die Darstellung der Base vollendet war, erschien eine Mittheilung von M. Lange [1]), in welcher der nämliche Körper — auf ähnliche Weise dargestellt — beschrieben wurde. Die dort angegebenen Eigenschaften stimmen mit den von uns gefundenen überein; nur der Schmelzpunkt wurde von Lange um 2° höher beobachtet.

Obwohl wir auch andre Methoden der Darstellung — Erhitzen des Dioxynaphtaline mit starkem Ammoniakwasser und Salmiak oder mit einem Gemisch von Salmiak und Aetznatron — in Anwendung brachten, kamen wir doch nicht in den Besitz hinreichender Quantitäten, um Hydrirungsversuche damit vornehmen zu können.

---

[1]) Chemiker-Zeitung 27. Juni 1888; s. a. D. R. P. 45788 vom 18. November 1888; Zusatz zum Patent 45549 vom 4. November 1887, Kl. 22. — Diese Berichte XXI, Ref. 839.

268. H. Kiliani: Ueber Aldehydgalactonsäure, ein neues Analogon der Glycuronsäure.

(Eingegangen am 22. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Bei der Oxydation der Galactosecarbonsäure durch verdünnte Salpetersäure erhält man, wie ich kürzlich mittheilte[1]), als Hauptproduct die entsprechende zweibasische Säure, die Carboxygalactonsäure. Erhitzt man letztere gerade bis zum Schmelzen, so bilden sich neue, sehr gut krystallisirende Verbindungen, über welche später Bericht erstattet werden soll. Behufs genauerer Untersuchung dieser Schmelzproducte musste nun eine grössere Menge Carboxygalactonsäure dargestellt werden und hierbei wurde ein interessantes Nebenproduct jenes Oxydationsprocesses aufgefunden: die der Carboxygalactonsäure entsprechende Aldehydsäure.

Lässt man nämlich nach beendigter Oxydation die salpetersäurehaltige Flüssigkeit, statt sie direct einzudampfen, einige Tage über Aetzkalk stehen, so scheiden sich ziemlich grosse, farblose, prismatische oder dicktafelförmige Krystalle in erheblicher Menge (etwa 10 pCt. der verwendeten Galactosecarbonsäure) ab. Dieselben sind durch Trockenpressen, Auflösen in der dreifachen Gewichtsmenge heissen Wassers und Verdunsten der Lösung im Vacuum leicht zu reinigen. Sie reagiren ganz neutral, fangen bei 190° an gelb zu werden und schmelzen unter starkem Aufschäumen bei 205—206°. Die lufttrockene Substanz verliert bei 100° kein Wasser; ihre Analyse ergiebt die Formel $C_7H_{10}O_7$.

0.264 g lieferten 0.392 g Kohlensäure und 0.1168 g Wasser.

	Ber. für $C_7H_{10}O_7$	Gefunden
C	40.77	40.53 pCt.
H	4.85	4.88 »

Da der Körper neutral reagirt, ist er jedenfalls als ein Derivat des Lactons der Galactosecarbonsäure zu betrachten; für seine Entstehung ergiebt sich dann die einfache Gleichung:

$$C_7H_{12}O_7 + O = C_7H_{10}O_7 + H_2O$$

und hieraus, sowie aus meinen früheren Erörterungen über die Constitution der Galactosecarbonsäure folgt weiter, dass das Lacton einer Aldehyd- oder Ketonsäure vorliegt. In der That reducirt die reine Substanz sehr stark alkalische Kupferlösung und ihre concentrirte wässrige Lösung giebt mit essigsaurem Phenylhydrazin nach wenigen Minuten eine reichliche Menge eines schwer löslichen, gelblich gefärbten Hydrazons (mikroskopische, zu Wärzchen vereinigte Säulen) von der Formel $C_{13}H_{16}N_2O_6$.

---

[1]) Diese Berichte XXII, 521.

0.1777 g des einmal aus heissem Wasser umkrystallisirten und über Schwefelsäure getrockneten Präparates gaben 0.3467 g Kohlensäure und 0.0906 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	52.70	53.17 pCt.
H	5.40	5.66 »

Das Hydrazon reagirt ebenfalls neutral; erhitzt man dasselbe im Capillarröhrchen, so wird es gegen 150° stärker gelb und schmilzt bei 166° unter starkem Aufschäumen.

Die weitere Frage, ob ich eine Aldehyd- oder eine Ketonsäure gewonnen hatte, liess sich sehr leicht beantworten durch Behandlung des Untersuchungsobjectes mit Bromwasser bei gewöhnlicher Temperatur. Eine Aldehydsäure musste dabei in eine zweibasische Säure — hier in die Carboxygalactonsäure — übergehen, während eine Ketonsäure entweder überhaupt nicht angegriffen würde, oder im Falle des Eintrittes einer Reaction eine Spaltung des Moleküls erleiden müsste, so dass man Säuren mit niedrigerem Kohlenstoffgehalt bekäme. Der betreffende Versuch wurde mit 0.6 g Substanz nach den ursprünglich für die Dextrose angegebenen[1]) Normen durchgeführt und es hat sich ergeben, dass die in Frage stehende, reducirende Verbindung durch Bromwasser quantitativ in Carboxygalactonsäure verwandelt wird, welche durch ihren Schmelzpunkt (171°), ferner durch Ueberführung in die charakteristischen Salze des Kaliums und Cadmiums unzweifelhaft sicher identificirt werden konnte.

Demnach repräsentiren jene, aus der Oxydationsmischung sich zuerst abscheidenden Krystalle das Lacton der Aldehydgalactonsäure,

d. i. ein Analogon des Glycuronsäureanhydrids. Derartige Verbindungen beanspruchen aber nicht nur in chemischer, sondern auch in physiologischer Beziehung erhöhtes Interesse, und die oben mitgetheilten Erfahrungen betreffs der Gewinnung der Aldehydgalactonsäure berechtigen zu der Hoffnung, dass es gelingen werde, noch eine grosse Anzahl von solchen Aldehydsäuren auf sehr einfache Weise aus den zugehörigen Hydroxysäuren zu gewinnen.

Ich beabsichtige, in dieser Richtung weiter zu arbeiten, und habe in erster Linie Versuche über die Darstellung von Glycuronsäure, welche ich schon vor mehreren Jahren — damals freilich erfolglos — ausführte, wieder aufgenommen.

München, den 20. Mai 1889.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 205, 182.

269. Eug. Lellmann und C. Schleich: Ueber *p*-Diamidodiphenylpiperazin und die Bildung von Farbstoffen aus demselben.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 22. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Im vorigen Jahre haben Lellmann und Geller[1]) mitgetheilt, dass das *p*-Amidophenylpiperidin

$$NH_2C_6H_4N<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>CH_2$$

bei der Farbstoffbildung sich in jeder Beziehung dem *p*-Amidodimethylanilin analog verhalte, und es ergab sich hieraus, dass die Einführung des zweiwerthigen ringförmigen Restes C_5H_{10} für die beiden Methylgruppen die Reactionsfähigkeit nicht merklich beeinträchtigt. Durch diese Beobachtungen angeregt, haben wir ein Paradiamin, welches man sich durch nochmalige Einführung der Gruppe $NH_2C_6H_4N$ für CH_2 in das Amidophenylpiperidin entstanden denken könnte, nämlich das *p*-Diamidodiphenylpiperazin:

$$NH_2C_6H_4N<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>NC_6H_4NH_2$$

auf seine Fähigkeit, Farbstoffe zu bilden, untersucht.

Diese Base wurde schon von Morley[2]) beschrieben; wir haben indessen die Darstellungsweise erheblich verbessert und theilen unsere Beobachtungen hierüber nachstehend mit. Da das Verfahren älterer Autoren, nämlich Anilin und Aethylenbromid zu erhitzen, wegen der reichlichen Bildung von Diphenyläthylendiamin nur sehr unbefriedigende Ausbeuten an Diphenylpiperazin liefert, so suchten und fanden wir in in dem Zusatz von Alkali ein Mittel, das Resultat wesentlich zu verbessern.

Erwärmt man 100 g Anilin mit ebenso viel Aethylenbromid gelinde im Wasserbade, so erfolgt bald eine lebhafte Reaction, welche das Erstarren des Gefässinhaltes zur Folge hat. Zu dem Gemisch fügten wir sodann 110 g Aethylenbromid und liessen hierauf, während der mit Rückfluss versehene Kolben sich in einem auf 130—140° erhitzten Lothar Meyer'schen Luftbade befand, allmählich soviel höchst concentrirte Kalilauge zutropfen, dass das Alkali zur Bindung sämmtlichen Broms ausreichte. Nach mehrstündigem Erhitzen wurde der organische Theil des Kolbeninhalts fest. Das durch Waschen mit Wasser vom Bromkalium getrennte Reactionsproduct wurde behufs

[1]) Diese Berichte XXI, 2287.

[2]) Diese Berichte XII, 1793.

Entfernung des überschüssigen Aethylenbromids im Dampfstrome destillirt, hierauf unter Alkohol zerrieben, abfiltrirt und 1—2 mal mit heissem Alkohol ausgewaschen, um geringe Beimengungen der secundären Base zu entfernen. Auch das Auswaschen mit schwach salzsäurehaltigem Wasser hat gute Dienste geleistet. Wir erhielten auf diese Weise in mehreren Operationen je 90—100 g reines Diphenylpiperazin aus 100 g Anilin.

Die Nitrosirung haben wir im Grossen und Ganzen wie Morley ausgeführt, nur arbeiteten wir in etwas concentrirteren und auf 4—5° abgekühlten Lösungen. Die Reindarstellung des Dinitrosodiphenylpiperazins gelingt nur mit Verlust von ziemlich viel Material und Zeit, ist indessen behufs Gewinnung des Diamidodiphenylpiperazins auch nicht erforderlich. Wir haben daher das Rohproduct sogleich mit Zinnchlorür und Salzsäure in der Wärme behandelt, nach erfolgter Reduction durch Wasserzusatz und 24 stündiges Stehenlassen die den Nitrosokörper stets begleitenden theerigen Substanzen abgeschieden, aus der klar gewordenen Flüssigkeit in üblicher Weise das Zinn durch Schwefelwasserstoff gefällt und das Chlorhydrat der Diamidobasis durch Concentration gewonnen. Dieses krystallisirt in farblosen, gut ausgebildeten Prismen von der Formel $C_{16}H_{20}N_4(HCl)_4 + 4H_2O$. Der Wassergehalt lässt sich direct nicht bestimmen, da neben Wasser auch Salzsäure entweicht, eine Bestimmung der letzteren stellte die Zusammensetzung des Salzes indessen hinlänglich fest:

	Berechnet für $C_{16}H_{10}N_4(HCl)_4 + 4H_2O$	Gefunden
HCl	30.01	30.37 pCt.

Dieses Chlorhydrat diente uns zum Studium einiger Farbenreactionen, die nach Analogie der beim *p*-Amidodimethylanilin beobachteten als ziemlich wahrscheinlich vorausgesagt werden konnten, wenn man bedenkt, dass das *p*-Diamidodiphenylpiperazin als aus zwei Molekülen Amidodimethylanilin durch Austritt von vier Wasserstoffatomen aus den Methylgruppen und Vereinigung der Reste entstanden aufgefasst werden kann. So haben wir durch Oxydation des Chlorhydrats neben zwei Molekülen Phenol oder Naphtol mit Eisenchlorid blaue Farbstoffe aus der Indophenolgruppe gewonnen; die Substanzen, deren genaueres Studium vorbehalten bleibt, werden sich von den bis jetzt bekannten Indophenolen wahrscheinlich dadurch unterscheiden, dass sie die chromophoren Gruppen je zweimal enthalten, sodass hier ähnliche Beziehungen wie zwischen Tetrazo- und einfachen Azofarbstoffen bestehen würden. Dasselbe würde auch von den Indaminen und Safraninen gelten.

Beim Oxydiren der salzsauren Diamidobasis neben zwei Molekülen eines salzsauren Amins mit Kaliumdichromat erhält man Indamine; das mit Anilin entstandene lässt sich unter Hinzufügung von zwei

weiteren Molekülen Anilinchlorhydrat in essigsaurer Lösung zu einem Safranin oxydiren. Nimmt man schliesslich die Oxydation der Piperazinbase neben zwei Molekülen von salzsaurem Metatoluylendiamin vor, so bildet sich ein ziemlich schwerlöslicher, blauer Farbstoff, welcher seine Analogie mit dem Toluylenblau durch den Uebergang in eine rothe Verbindung beim Kochen der salzsauren Lösung zeigt. In diesen Reactionen verhält sich die Piperazinbase dem Amidodimethylanilin ganz ähnlich, aber die Analogie schwindet bei dem Versuche, einen Farbstoff aus der Reihe des Methylenblau zu erzeugen: mit Eisenchlorid und Schwefelwasserstoff giebt das salzsaure Diamidodiphenylpiperazin nur die Rothfärbung, welche auf Zusatz von Eisenchlorid allein schon erfolgt, aber keinen blauen Farbstoff.

---

270. Eug. Lellmann und H. Reusch: Zur Kenntniss des Chinolins und des Tetrahydrochinolins.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 22. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Im Nachstehenden mögen einige Beobachtungen, welche wir über Tetrahydrochinolin und Derivate des Chinolins machten, Platz finden.

Verhalten des Tetrahydrochinolins gegen aromatische Halogennitroderivate.

Nachdem von Lellmann und Geller[1]) die bemerkenswerthe Reactionsfähigkeit des Piperidins gegen das mit dem aromatischen Kerne verbundene Halogen entdeckt war, schien es nicht ausgeschlossen, dass auch andere, dem Piperidin nahestehende oder homologe Basen sich ähnlich verhalten würden; die bisher ausgeführten Untersuchungen haben diese Erwartungen aber durchaus nicht bestätigt, lassen vielmehr vorläufig wenigstens das Piperidin allein als eine Base von den obenerwähnten Eigenschaften erscheinen.

Als man das Tetrahydrochinolin, welches bei niedrigeren Temperaturen eine erhebliche Beständigkeit gegen *p*-Chlornitrobenzol zeigte, mit dem doppelten Gewicht dieses Körpers 2—3 Stunden im Rohr auf ungefähr 200° erhitzt hatte, enthielt dieses neben einer dunklen, theerigen Masse eine nicht unerhebliche Quantität Wasser. Wir haben

[1]) Diese Berichte XXI, 2279, 2281.

den mit Salzsäure übersättigten Inhalt der Destillation mit Wasserdampf unterworfen und nachgewiesen, dass kein Chlornitrobenzol mehr vorhanden war; hierauf wurde nach dem Alkalischmachen die Destillation fortgesetzt und in dem übergehenden Oele schon dem Geruche nach ein Gemisch von Chinolin und Tetrahydrochinolin erkannt. Die Trennung beider gelingt leicht, wenn man die saure Lösung mit Alkalinitrit versetzt und das Nitrosotetrahydrochinolin durch Ausschütteln mit Aether entfernt. Aus der wässerigen Flüssigkeit geht nun nach dem Uebersättigen mit Alkali im Dampfstrome reines Chinolin über, welches wir durch die Analyse des Platindoppelsalzes identificirt haben. Aus dem harzigen Reste, welcher bei der ersten Destillation mit Wasserdampf zurückgeblieben war, haben wir nichts Charakterisirtes gewinnen können.

Ganz ähnlich waren die Erscheinungen beim Behandeln des Tetrahydrochinolins mit *o*-Bromnitrobenzol. Es ergiebt sich somit, dass die Base der Oxydation durch die Nitrogruppe zu leicht zugänglich ist, als dass die Imidogruppe wie die des Piperidins wirken könnte. Dass das Tetrahydrochinolin an Reactionsfähigkeit dem Piperidin weit nachsteht, ergiebt sich ferner noch aus seiner Trägheit gegen Brombenzol. Dann sei hier noch bemerkt, dass, wie Hr. W. Otto Müller im hiesigen Institut fand, auch Coniin und α-Methylpiperidin eine im Vergleich zum Piperidin ganz bedeutend herabgesetzte Reactionsfähigkeit gegen aromatische Halogenderivate bekunden. Ob β- und γ-Derivate des Piperidins sich ebenso verhalten, soll noch untersucht werden.

Die Oxydation des Tetrahydrochinolins zu Chinolin durch Nitrobenzol

erfolgt leicht beim Erhitzen beider Agentien im Rohr, ja sie tritt sogar schon ein, wenn beide Substanzen mehrere Stunden lang am Rückflusskühler gekocht werden, wie man an dem Auftreten von Wassertropfen erkennen kann. Es dürfte dieses der vergleichsweise glatteste Uebergang der Hydroverbindung zum Chinolin sein, eine Reaction, welche durch andere Oxydationsmittel nicht so leicht erreicht wird [1]).

Umlagerung der Pseudochinolinsulfonsäure in Parachinolinsulfonsäure.

v. Georgevics [2]) hat, während wir auch mit Versuchen in derselben Richtung beschäftigt waren, mitgetheilt, dass aus Chinolin beim Sulfoniren mit englischer Schwefelsäure gegen 300° fast nur *p*-Chinolinsulfonsäure gebildet wird, und dass die Orthosulfonsäure bei un-

[1]) Hoffmann und Königs, diese Berichte XVI, 735.
[2]) Wiener Monatshefte 8, 639.

gefähr 250° durch englische Schwefelsäure sich in das Paraderivat umlagert. Derselbe hält es ferner für sehr wahrscheinlich, dass die Chinolinmetasulfonsäure unter denselben Bedingungen in die Anaisomere verwandelt werde. Diese Vermuthung können wir allerdings nicht absolut widerlegen, für sehr wahrscheinlich wird sie aber nach unserer Beobachtung, dass die Pseudochinolinanasulfonsäure durch englische Schwefelsäure bei 250—300° ebenfalls in Parachinolinsulfonsäure umgelagert wird, nicht mehr gelten können. Die Reaction vollzieht sich leicht und vollständig bei mehrstündigem Erhitzen im Luftbade.

Orthocyanchinolin, $C_6H_3(CN)C_3H_3N$.

O. Fischer und Körner[1]) haben beobachtet, dass bei der Destillation des orthochinolinsulfonsauren Alkali mit Cyankalium eine theilweise Umlagerung erfolgt, indem reichliche Mengen Chinolinananitril gebildet werden, und nur dieses wurde von den genannten Forschern im Zustande der Reinheit gewonnen. Früher hatten Bedall und O. Fischer[2]) das Orthonitril als ein Oel beschrieben, indessen nicht eingehend untersucht. Dass unter den von diesen Autoren eingehaltenen Bedingungen ein reines Orthocyanchinolin nur sehr schwierig dargestellt werden kann, vermögen wir völlig zu bestätigen, da sich der grösste Theil zur Anaisomeren umlagert; hingegen gelingt es leicht, ein reines Orthocyanchinolin zu erzeugen, wenn man die Destillation im Vacuum vornimmt.

Wir haben daher das Natriumsalz der Orthochinolinsulfonsäure mit dem fünffachen Gewicht gepulverten Cyankaliums innig gemischt und das vorher gut getrocknete Gemenge in eine mit Vorlage verbundene Retorte gebracht, die im Lothar Meyer'schen Luftbade erhitzt wurde. Bei einem Druck von wenigen Millimetern ging ein hellgelbes Oel über, welches zum Theil schon im Retortenhalse erstarrte. Nach beendigter Destillation haben wir das Product durch Abpressen von etwas Chinolin befreit und wiederholt aus 50procentigem Alkohol umkrystallisirt, bis die resultirenden weissen Nädelchen den constanten Schmelzpunkt 84° besassen. Die Verbrennung ergab die Zusammensetzung eines Cyanchinolins.

0.1565 g Substanz lieferten 0.4451 g Kohlendioxyd und 0.0536 g Wasser.

	Ber. für $C_{10}H_6N_2$	Gefunden
C	77.92	77.50 pCt.
H	3.89	3.80 »

[1]) Diese Berichte XVII, 765.

[2]) Diese Berichte XV, 684.

Die salzsaure Lösung des Nitrils ergab mit Platinchlorid einen Niederschlag, der aus heissem Wasser in orangegelben Nadeln krystallisirte.

0.2064 g hinterliessen beim Glühen 0.0558 g Platin.

	Ber. für $(C_{10}H_6N_2 . HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	27.13	27.03 pCt.

Beim Verseifen des Nitrils mit concentrirter Salzsäure im Rohr bei 150° erhielten wir die Chinolinorthocarbonsäure vom Schmelzpunkt 187°.

---

271. Lothar Meyer und Karl Seubert: Die Einheit der Atomgewichte.

(Eingegangen am 22. Mai 1889; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Gegen unsere, S. 872 dieser Berichte, veröffentlichte Abhandlung hat im letzten Hefte S. 1021 Hr. W. Ostwald Einwendungen erhoben, welche leicht den Anschein erwecken könnten, als sei die Verschiedenheit unserer Ansichten viel grösser, als sie in Wirklichkeit ist. Wir sehen uns dadurch genöthigt, nochmals kurz auf den Gegenstand zurückzukommen.

Wir sind mit Hrn. Ostwald völlig darin einverstanden, dass für die Praxis der Atomgewichtsbestimmungen die Wollaston-Berzelius'sche Einheit O = 1, 10 oder 100 der Dalton-Gmelin'schen H = 1 vorzuziehen ist; doch können wir das Bedauern, dass erstere von den Chemikern aufgegeben wurde, nicht theilen, da für alle theoretischen oder philosophischen Betrachtungen die Beziehung auf das weitaus kleinste aller Atomgewichte wesentliche Vorzüge bietet. Da demnach beide Einheiten ihren Werth besitzen, so haben wir in unserer Zusammenstellung der Atomgewichte jedes derselben durch beide Einheiten O = 1 und H = 1 ausgedrückt, und zwar durchweg im ganzen Buche.

Wir finden auch den Vergleich mit dem Normal-Meterstab und dem legalen Ohm im Ganzen zutreffend; nur sind wir der Ansicht, dass derselbe für uns spricht und nicht für unsere Gegner. Die Physiker haben sich zunächst redlich bemüht, das Meter und das Ohm möglichst genau dem theoretischen Werthe entsprechend herzustellen, und erst als dies nicht mit hinreichender Genauigkeit gelingen wollte, das vorliegende Maass, trotz seiner muthmaasslichen oder nachweisbaren Fehler, angenommen. Genau so sind wir

verfahren. Wir haben mit möglichster Sorgfalt aus den vorliegenden Beobachtungen den nach unserer Ansicht der Wahrheit am nächsten kommenden Werth O : H = 15.96 : 1 abgeleitet und mittelst desselben alle Atomgewichte auf die Einheit bezogen. Wir haben dieses Verhältniss seither als richtig beibehalten, obschon einige neuere Bestimmungen etwas andere Zahlen ergaben; und wir gedenken es nicht zu ändern, bis der sichere Nachweis geführt ist, dass die von uns angenommene Zahl unrichtig sei.

Hr. Ostwald[1]) ist bei seinen Neuberechnungen der Atomgewichte der nicht ohne Weiteres abzuweisenden Ansicht gefolgt, es werde das Verhältniss O : H in Folge der Beobachtungsfehler eher zu klein als zu gross gefunden werden. Daraus würde folgen, dass der grösste der gefundenen Werthe:

$$O : H = 16.03 : 1$$

das meiste Vertrauen verdiente. Er wählt aber nicht diesen, sondern den von Dumas und von Erdmann und Marchand empfohlenen 16.00 aus, obschon bekannt ist, dass diese Autoren in vorgefasster Meinung Anhänger der unhaltbaren Prout'schen Hypothese waren.

Die von Hrn. Ostwald und ebenso von uns gewünschte Festhaltung der für Sauerstoff geltenden Zahl war ebensogut möglich mit O = 16.03 oder O = 15.96 wie mit O = 16.00. Nur die Vorliebe für eine ganze Zahl konnte für letztere entscheiden. Unser Herz hängt an keiner dieser Zahlen; wenn wir für O = 15.96 eintreten, so haben wir wenigstens die ersten Autoritäten im Fache der Atomgewichtsbestimmung hinter uns, Berzelius, der nicht duldete, dass eine Atomgewichtszahl willkürlich abgerundet werde, und Stas[2]), der aus seinen Analysen folgerte, dass das Atomgewicht des Sauerstoffes wahrscheinlich nicht grösser sei als O = 15.96 für H = 1.

Die mit Hülfe dieser Zahl von uns berechneten Atomgewichte sind vielfach verbreitet; sie werden in den Laboratorien wie in wissenschaftlichen Schriften benutzt und angewandt. Wir stehen daher mit denselben nicht so vereinsamt, wie Hr. Ostwald S. 1023 anzunehmen geneigt ist. Bleiben wir also einmal bei diesen Zahlen stehen und rütteln nicht wieder an der kaum erlangten Uebereinstimmung, und das um so weniger, als die Vertreter der Ansicht, es sei O = 16 zu setzen, unter einander uneins sind, indem die Einen unbedenklich H = 1, die Anderen aber H = 1.0025 setzen wollen.

Welcher von beiden Parteien Hr. Ostwald sich anschliesst, wissen wir nicht sicher, aber da er uns die Frage vorlegt: »Was wird nun

---

[1]) Lehrb. d. allgem. Chemie I, S. 43.

[2]) Nouv. Rech. sur les lois des proportions chimiques p. 24.

eigentlich mit dem Festhalten an der Annahme H = 1 gewonnen?«, so dürfen wir die Antwort nicht schuldig bleiben. Nach unserer Ansicht hat diese von dem Urheber der Atomtheorie John Dalton gewählte Einheit viele Vorzüge. Das gegenseitige Verhältniss der Atomgewichte wird viel übersichtlicher, wenn man das kleinste zum Maasse der übrigen wählt, als wenn man die kleineren als Bruchtheile der Einheit darstellt. Dieser Vortheil fällt namentlich in's Auge bei der Betrachtung der Regelmässigkeiten, welche zur Aufstellung des sogen. periodischen Systemes der Elemente geführt haben; ferner ist die Zusammensetzung der organischen Verbindungen und ihre Umsetzung viel bequemer zu berechnen, wenn man H = 1 nimmt, als mit irgend einer anderen Einheit; für den Unterricht ist H = 1 viel zweckmässiger und den Studirenden einleuchtender; und noch manche andere Vorzüge bietet diese Einheit. Wir geben aber gern zu, dass es jedem Chemiker frei steht, die Atomgewichte auch auf den Sauerstoff zu beziehen, weil viele Elemente mit diesem verglichen wurden. Noch besser wäre freilich wohl das Silber, mit dessen Hülfe die allergenauesten Bestimmungen ausgeführt sind. Soll aber eines dieser Elemente, also z. B. der Sauerstoff, als Einheit dienen, so hat man sein Atomgewicht wirklich O = 1 zu setzen, wie wir es in unserem Buche gethan haben. Aber gegen die sogenannte »Einheit« O = 16, die nicht Fisch und nicht Fleich und jedenfalls keine Einheit ist, erheben wir Einsprache; denn Jedermann denkt bei O = 16 ohne Weiteres an H = 1. Wir geben daher die Frage zurück: Was soll denn eigentlich mit der Aufstellung O = 16 gewonnen werden? Es kostet genau so viel Zeit, den Logarithmus von 16.00, wie den von 15.96 oder 16.03 aufzuschlagen; für die Praxis der Rechnung sind also alle diese Zahlen gleichwerthig; dass man für angenäherte Berechnungen dieses und alle anderen Atomgewichte abrunden kann, haben wir bereits genügend betont. Für genaue Rechnungen aber soll man die Zahl wählen, welche der Wahrheit am nächsten zu kommen scheint; und das ist, aller Wahrscheinlichkeit nach, der auf verschiedenen Wegen und von verschiedenen Autoren übereinstimmend berechnete Mittelwerth 15.96, und nicht die nur von der Prout'schen Hypothese geforderte ganze Zahl 16.00.

Gesetzt nun aber, es werde nächstens das Verhältniss O : H bis auf ein Zweitausendstel seines Werthes oder noch genauer sicher bestimmt. Sollen wir auch dann noch aufgefordert werden, O = 16.000 und etwa H = 1.0025 oder dergl. zu schreiben? Sollen wir die Zusammensetzung z. B. der Palmitinsäure bis in alle Ewigkeit mit 32 H = 32 × 1.0025 berechnen müssen, blos weil 16 eine ganze Zahl ist? Dies wird Niemand verlangen, und wir setzen ein viel zu grosses Vertrauen in Hrn. Ostwald's kritischen Sinn, als

dass wir eine solche »Barbarei«, um seinen Ausdruck zu gebrauchen, von ihm erwarten möchten.

Hier aber sind wir bei dem Punkte angelangt, wo der Vergleich mit dem Meter und dem Ohm zu hinken beginnt. Wie Hr. Ostwald sehr richtig sagt, ist es an sich ziemlich gleichgültig, welchen Theil eines Erdquadranten das Meter ausmacht; und nicht viel anders ist es mit dem Ohm, das viel häufiger zu practischen Messungen benutzt als auf die theoretischen Einheiten bezogen wird. Anders verhält es sich mit den Atomgewichten; das Verhältniss O : H brauchen wir alle Tage. Es ist handlich in der Form 15.96 : 1, aber ganz unhandlich und ungeschickt in der verlangten 16 : 1.0025; mit der einen messen wir so bequem wie mit Meter oder Ohm, mit der anderen nicht. Ein weiterer sehr beachtenswerther Unterschied liegt aber noch darin, dass die Aenderung eines Atomgewichtes keine so einschneidende, folgenschwere und kostspielige Operation ist, wie die Einführung eines neuen Maasses. Sie vollzieht sich geräuschlos mehrfach in jedem Jahre, und häufig genug hat eine derselben noch mehrere andere im Gefolge. Auch die Umrechnung auf einen neuen, genauer bestimmten Werth des Sauerstoffes, zu der wir uns, sobald sie nöthig werden wird, verpflichtet haben, wird sich in wenigen Stunden bewerkstelligen lassen, so dass Hrn. Ostwald's freundliche Besorgniss, wir möchten derselben zu viel Zeit opfern[1]), sicher unnöthig ist. Wir möchten hier aber noch eine andere Sorge zerstreuen, die uns eine der Ursachen zu sein scheint, dass in letzter Zeit von verschiedenen Seiten die Festlegung der Zahl O = 16 gefordert wurde. Man hat wohl unsere Neigung zu besagter Umrechnung überschätzt und daher befürchtet, wir möchten die chemische Welt, wenn nicht alljährlich, so doch recht bald mit neuen Atomgewichten beglücken wollen. Wir haben aber schon erklärt und durch unser Verhalten seit sechs Jahren, besonders durch die neuesten Abdrücke unserer Atomgewichtstafeln erwiesen, dass wir so neuerungssüchtig nicht sind. Wir theilen mit den Herren Brauner und Ostwald den Wunsch nach möglichster Stabilität der Rechnungsgrundlagen und würden daher dieselben erst dann zu verändern unternehmen, wenn sich die Zahl 15.96 als unzweifelhaft unrichtig ergeben sollte, was bisher nicht geschehen ist und wohl auch so bald nicht geschehen wird. Wenn die Herren Fachgenossen, welche uns jetzt so lebhaft zu einer Umrechnung aller Atomgewichte auf O = 16.00 drängen möchten, sich lieber mit uns zur Festhaltung jener wahrscheinlichsten Mittelzahl O = 15.96 vereinen wollten, so hätten wir das, was wir alle wünschen, die Constanz der Einheit und gleiche Zahlenwerthe für alle Atomgewichte. Dass die constant zu haltende Zahl nicht rund

[1]) Zeitschr. für physik. Chem. 1889, Bd. 3 S. 362.

ist, wird wohl besonders Hr. Ostwald leicht verschmerzen können, der die Wissenschaft mit so vielen Zahlen der allerverschiedensten Art bereichert hat, ohne sich daran zu stossen, ob sie auf runde oder gebrochene Werthe zu beziehen waren. Es würde uns sehr freuen, wenn wir auch auf diesem Gebiete diejenige Uebereinstimmung mit ihm finden könnten, welche auf vielen anderen bereits besteht.

Tübingen, den 18. Mai 1889.

272. Zygm. Bankiewicz: Ueber die Reductionsproducte des *m*-Nitroparaacettoluids.

[Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften in Krakau.]

(Eingegangen am 29. Mai.)

Die schwer zu charakterisirende Bildung des Nitrooxyäthenyldiamidotoluols [1]), welches ich bei der Reduction des Dinitroparaacettoluids mit Schwefelammonium bekam, veranlasste mich zu versuchen, ob sich durch die Reduction des *m*-Nitroparaacettoluids auf demselben Wege ein entsprechendes Oxäthenyldiamidotoluol gewinnen lässt. — Die angestellten Versuche sind nicht ohne Erfolg geblieben, nur die Bildung des Oxäthenyldiamidotoluols aus Azoverbindung selbst konnte ich nicht constatiren. — Wohl entsteht das Oxäthenyldiamidotoluol, wenn man das Nitroacettoluid bis zur Azoverbindung reducirt, aber aus fertiger Azoverbindung dasselbe zu gewinnen ist mir nicht gelungen.

Durch die Reduction des Nitroacettoluids mit Natriumamalgam lässt sich aus dem erhaltenen Reductionsproducte kein Oxäthenylkörper isoliren, es entstehen nur Azoxy-, Azo- und Hydrazodiacetamidotoluid, welche Verbindungen mit den bei der Reduction mit Schwefelammonium entstandenen vollkommen identisch sind.

Azoxyacetamidotoluol,

$$(1)CH_3.C_6H_3.(4)(NHC_2H_3O).(3)(NON).(3)(NHC_2H_3O).(4)C_6H_3.CH_3(1).$$

Das Nitroacettoluid, welches ich nach dem von Beilstein und Kuhlberg [2]) angegebenen Verfahren bereitet habe, setzte ich portionsweise zum Ueberschuss von Schwefelammoniumlösung unter sorgfältiger

[1]) Diese Berichte XXI, 2406.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 158, 340.

Kühlung mit Eiswasser. Nach einiger Zeit scheidet sich sämmtliche Substanz in goldgelben Nadeln aus. Diese Substanz ist in Alkohol sehr leicht löslich, aus verdünntem Weingeist krystallisirt sie in schönen goldgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 196°. In Wasser ist sie unlöslich, ebenso in verdünnten Säuren. In Alkalien löst sie sich mit Leichtigkeit auf.

Zur Analyse habe ich sie durch Krystallisation aus verdünntem Weingeist gereinigt. Sie gab folgende Zahlen:

I. 0.1164 g exsiccatortrockene Substanz gaben 0.2713 g Kohlensäure und 0.0603 g Wasser.

II. 0.1117 g exsiccatortrockene Substanz gaben 15.7 ccm Stickstoff bei 17.5° C. und 749 mm Bar.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{18}H_{20}N_2O_3$
C	63.55	—	63.53 pCt.
H	5.76	—	5.88 »
N	—	17.02	16.47 »

Azoacetamidotoluol,

$(1)CH_3C_6H_3.(4)(NHC_2H_3O).(3)N:N.(3)NHC_2H_3O.(4)C_6H_3.CH_3(1)$.

Bei der Reduction des Nitroacetparatoluids mit Schwefelammonium habe ich nur Spuren von Azodiacetamidotoluol erhalten. — Am besten gelingt es dasselbe darzustellen durch Reduction mit Natriumamalgam. — Die Reduction habe ich in alkoholischer schwach essigsaurer Lösung ausgeführt. Der Körper scheidet sich in sehr feinen Nädelchen aus der Lösung ab.

Das Azodiacetamidotoluol ist in heissem Alkohol schwer löslich, noch schwieriger in kaltem. In Wasser unlöslich, ebenso in Säuren und Alkalien. Es lässt sich aus Eisessig umkrystallisiren, woraus es in orangerothen Nadeln krystallisirt. Zur Analyse habe ich es durch Krystallisation aus Alkohol und Eisessig gereinigt und über Schwefelsäure und Aetzkali getrocknet.

I. 0.1640 g Substanz bei 110° getrocknet gaben 0.3560 g Kohlensäure und 0.083 g Wasser.

II. 0.1038 g Substanz bei 110° getrocknet gaben 15.7 ccm Stickstoff bei 17° C. und 749 mm Bar.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{18}H_{20}N_4O_2$
C	66.50	—	66.66 pCt.
H	6.34	—	6.23 »
N	—	17.46	17.28 »

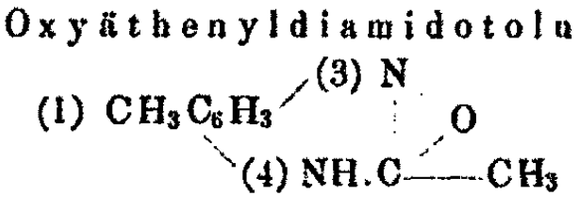
Das Azodiacetamidotoluol zersetzt sich, mit verdünnter Salzsäure bis 140° erhitzt, unter Zurücklassung von sehr viel Kohle und Bildung

von Spuren einer Base. Mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr bis 220° einige Stunden lang erhitzt, wird es nur zum Theil verseift.

Auch die Hydrazoverbindung ist mir zu isoliren gelungen; der Körper zeichnet sich durch weisse Farbe, sowie durch Unlöslichkeit in gewöhnlichen Lösungsmitteln aus.

Ueber die Umwandlungsproducte der Hydrazoverbindung und Verseifungsproducte der beschriebenen Körper werde ich später berichten.

Oxyäthenyldiamidotoluol,



Statt der Azoverbindung habe ich gewöhnlich bei der Reduction des Nitroacettoluids mit Schwefelammonium das Oxyäthenyldiamidotoluol bekommen.

Das Schwierigste beim Darstellen des Körpers ist es die richtige Schwefelammoniumlösung zu treffen. Sie darf nämlich kein Ammoniumsulfhydrat enthalten und nicht zu concentrirt sein. Die Operation ist gleich der vorhergehenden. Nach dem Eintragen des Nitroacettoluides in die kaltgehaltene Schwefelammoniumlösung dampft man Alkohol und Ammoniak zum Theil ab, verdünnt mit heissem Wasser und filtrirt von dem ausgeschiedenen Schwefel ab. Das braun gefärbte Filtrat kocht man weiter; sollte sich etwa Harz ausscheiden, so wird abfiltrirt und weiter gekocht. Bei gewisser Concentration der Lösung scheidet sich während des Kochens fast sämmtliche Substanz krystallinisch aus.

Das Oxyäthenyldiamidotoluol löst sich in heissem Alkohol; beim Erkalten krystallisirt es in farblosen Täfelchen ohne Krystallisationswasser aus. Es schmilzt bei 232—234° unter Zersetzung. In viel heissem Wasser löst es sich und krystallisirt erst nach einigen Wochen. Mit Wasser gekocht, bildet der Körper entweder Hydrate oder übersättigte Lösungen, denn man kann seine wässrige Lösung stark verdampfen, ohne dass er daraus krystallisirt; erst bei gewisser Concentration scheidet er sich krystallinisch beim Kochen aus.

Durch Krystallisation aus Alkohol gereinigte und bei 100° getrocknete Substanz gab folgende Zahlen:

I. 0.1332 g Substanz gaben 0.3260 g Kohlensäure und 0.0764 g Wasser
II. 0.1334 g Substanz gaben 20.5 ccm Stickstoff bei 17° C. und 744 mm Bar.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_9H_{10}N_2O$
C	66.75	—	66.66 pCt.
H	6.37	—	6.23 »
N	—	17.52	17.28 »

Das Oxyäthenyldiamidotoluol ist sehr beständig, auch zehnstündiges Kochen des Körpers mit concentrirter Salzsäure vermag ihn nicht zu zersetzen. Zinnchlorür und Salzsäure wirken auch bei längerem Kochen auf ihn nicht ein; ebenso beständig ist er gegen Alkalien. Um ihm den Sauerstoff zu entziehen, habe ich ihn mit Zinkstaub zusammengemischt und bis 270° erhitzt. Alsdann sublimirt schon bei 275° eine weisse Substanz, die sich an den Wänden des Gefässes festsetzt. Die Eigenschaften des Sublimats, sowie der Schmelzpunkt 198° und die Krystallform stimmen mit dem von Hobrecker[1]) entdeckten Aethenyldiamidotoluol gut überein. Das daraus dargestellte Platindoppelsalz krystallisirt ebenfalls in gelben, in Wasser schwer löslichen Nadeln.

Die Oxyäthenylverbindung giebt mit Säuren gut krystallisirende Salze: Das salzsaure Salz krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in schönen, farblosen Prismen. Ueber Schwefelsäure und Aetzkali getrocknet gab es folgende Zahlen:

0.1398 g Substanz bei 110° getrocknet gaben 0.10014 g Chlorsilber.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{10}N_2O.HCl$
Cl	17.67	17.84 pCt.

Das Platindoppelsalz krystallisirt aus verdünnter Salzsäure ebenfalls in schönen, morgenrothen Prismen. In Exsiccator und bei 110° getrocknet gab es bei der Verbrennung folgende Zahlen:

0.1046 g Substanz gaben 0.0279 g Platin.

	Gefunden	Berechnet für $(C_9H_{10}N_2O, HCl)_2PtCl_4$
Pt	26.67	26.71 pCt.

Das salpetersaure Salz scheidet sich aus wässeriger Lösung in schönen, einige Centimeter langen Nadeln aus, es hat keinen scharfen Schmelzpunkt, zersetzt sich gegen 100°. Schwefelsäure und Pikrinsäure geben keine Niederschläge.

Das letzte Reductionsproduct des Nitroacettoluids ist das von Boesneck erhaltene Amidoacettoluid. Durch Reduction mit Schwefelammonium kann man es in fast chemisch reinem Zustande erhalten; als solches ist es der Luft ausgesetzt vollkommen beständig.

Mit Pikrinsäure in sehr verdünntem Weingeist giebt es einen Niederschlag, derselbe krystallisirt aus verdünntem Weingeist in schönen, zu Sternen vereinigten Blättchen.

0.1500 g exsiccatortrockene Substanz gaben 23.8 ccm Stickstoff bei 10° und 723 mm Barometerstand.

	Gefunden	Berechnet für $(CH_3C_6H_3NH_2NHC_2H_3O).C_6H_2(NO_2)_3OH$
N	18.16	17.8 pCt.

[1]) Diese Berichte V, 920.

Das Amidoacettoluid verliert über 150° erhitzt ein Molekül Wasser und bildet das Hobrecker'sche Aethenyldiamidotoluol, welches durch öftere Sublimation und Krystallisation bei 203° schmilzt, so wie es Hobrecker angiebt.

Laboratorium der jagiellonischen Universität in Krakau.

---

273. S. Forsling: Ueber zwei β-Bromnaphtalinsulfosäuren.

(Eingegangen am 24. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Aus der Brönner'schen β-Naphtylaminsulfosäure und der Dahl'schen β-Naphtylaminsulfosäure I habe ich diese beiden β-Bromnaphtalinsulfosäuren durch die Substitution von Brom für die Amidogruppe erhalten. Auf gewöhnliche Weise, durch die Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure und Kupferbromür auf die Diazoderivate dieser Amidonaphtalinsulfosäuren wurden sie in Bromsulfosäuren übergeführt. Die concentrirten, sauren Lösungen dieser Säuren wurden mit Kaliumcarbonat neutralisirt, wobei die Kaliumsalze ausfielen. Aus diesen Salzen sind die übrigen Derivate der Säuren dargestellt.

I. $\beta_1 = \beta_3$-Bromnaphtalinsulfosäure.

Diese Säure wurde aus der Brönner'schen Sulfosäure[1]) hergestellt, welche man als ein $\beta_1 = \beta_2$-Derivat annimmt. Die freie Bromsulfosäure ist in Wasser äusserst leicht löslich. Ihre Salze sind dagegen hierin ziemlich schwer löslich. Die Kalium- und Ammonsalze lösen sich am leichtesten, weshalb die übrigen aus diesen Salzen durch Zusatz von leicht löslichen Metallsalzen dargestellt werden können.

Kaliumsalz, $C_{10}H_6BrSO_3K + \frac{1}{2}H_2O$, bildet ein mikrokrystallinisches Pulver. Ueber Schwefelsäure getrocknet, verlor es beim Erhitzen auf 100° C. ½ Mol. Krystallwasser.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
K	11.62	11.70 pCt.
H_2O	2.71	2.69 »

Ammonsalz, $C_{10}H_6BrSO_3NH_4$, ist dem Kaliumsalze ähnlich. Das Salz ist wasserfrei.

---

[1]) Diese Berichte XX, 76.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
N	4.44	4.60 pCt.

Das Baryumsalz wurde aus dem Kaliumsalz mit Chlorbaryum dargestellt. Es fällt als ein mikrokrystallinisches Pulver. Das Silbersalz, aus dem Kaliumsalz mit $AgNO_3$, krystallisirt in feinen, weissen, seideglänzenden Nädelchen:

Bromid der $\beta_1 = \beta_3$-Bromnaphtalinsulfosäure.

Das obenerwähnte Kaliumsalz wurde auf gewöhnliche Weise mit Phosphorpentabromid behandelt. Das Reactionsproduct, welches eine feste gelbe Masse bildete, wurde mit Wasser behandelt und darauf in Benzol gelöst. Zu dieser Benzollösung wurde Ligroïn gefügt, wobei die Verunreinigungen ausfielen. Nach dem Concentriren der Benzolligroïnlösung krystallisirte das Bromid in schwach gelben, festen Aggregaten von kleinen Nadeln. Das Bromid löst sich leicht in Benzol und Chloroform; in Ligroïn und in Aether ist es dagegen schwer löslich. Aus einer Mischung von Aether und Chloroform krystallisirte es in Prismen von dem Schmelzpunkt 118° C.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
Br	45.87	45.71 pCt.

Amid der $\beta_1 = \beta_3$-Bromnaphtalinsulfosäure.

Das Bromid wurde mit einer Mischung von Alkohol und Ammoniak gekocht, worin es sich leicht löste. Nach dem Erkalten krystallisirte das Amid in langen feinen Nädelchen aus. In absolutem Alkohol löst es sich leicht. Es schmolz bei 207° C.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
N	5.22	4.90 pCt.

$\beta_1 = \beta_3$-Dibromnaphtalin.

Das Bromid wurde mit der berechneten Menge Phosphorpentabromid in einer Retorte destillirt. Das so erhaltene Dibromnaphtalin wurde aus Alkohol krystallisirt und darauf mit Wasserdampf destillirt. Das Dibromnaphtalin ist in Alkohol ziemlich schwer löslich. Es löst sich leicht in Ligroïn, Aether und Chloroform. Aus einer Mischung von Aether und Chloroform krystallisirt es in vierseitigen farblosen Tafeln. Schmelzpunkt 158° C.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
Br	56.26	55.94 pCt.

Das entsprechende Dichlornaphtalin ist α-Dichlornaphtalin (Schmelzpunkt 136°), welches ich früher aus der Brönner'schen Sulfosäure

hergestellt habe. Beim Sulfoniren des α-Bromnaphtalins mit rauchender Schwefelsäure und Behandeln der so gebildeten Sulfosäuren mit Phosphorpentachlorid hat Jolin[1]) neben β-Dibromnaphtalin (Schmelzpunkt 80.5°) ein bei 159.5° schmelzendes Dibromnaphtalin, ε-Dibromnaphtalin, erhalten. Indessen war das Material, von welchem Jolin ausging, nicht rein. Bei Wiederholung dieser Operation mit reinem Material erhielt er nur β-Dibromnaphtalin. Jolin nahm dann an, dass das α-Bromnaphtalin beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure zwei Sulfosäuren giebt. Weil er aber nur aus dem unreinen Material ε-Dibromnaphtalin erhielt, ist es zu vermuthen, dass das α-Bromnaphtalin mit β-Bromnaphtalin verunreinigt war und die Bromnaphtalinsulfosäure, aus welcher er ε-Dibromnaphtalin erhielt, eine β-Bromnaphtalinsulfosäure war. Wegen des hohen Schmelzpunktes dieses Dibromnaphtalins und wegen seiner grossen Aehnlichkeit mit dem meinigen sind diese Dibromnaphtaline wahrscheinlich identisch. Ihre Constitution ist $\beta_1 = \beta_3$.

II. $\beta_1 = \alpha_4$-Bromnaphtalinsulfosäure.

Diese Bromnaphtalinsulfosäure habe ich aus meiner β-Naphtylaminsulfosäure I[2]), welche mit der Dahl'schen Sulfosäure I (β-Naphtylamin-α-sulfosäure) identisch ist, hergestellt.

Kaliumsalz, $C_{10}H_6BrSO_3K + H_2O$, ist dem Kaliumsalz der $\beta_1 = \beta_2$-Bromnaphtasulfosäure ähnlich. Ueber Schwefelsäure getrocknet verlor das Salz beim Erhitzen auf 150° 1 Mol. Krystallwasser.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
K	11.38	11.42 pCt.
H_2O	5.31	5.25 »

Bromid der $\beta_1 = \alpha_4$-Bromnaphtalinsulfosäure.

Auf gewöhnliche Weise dargestellt, wurde das Bromid aus einer Mischung von Benzol und Ligroïn krystallisirt. Das Bromid löst sich leicht in Benzol und Chloroform. In Ligroïn und in Aether ist dasselbe schwer löslich. Aus Ligroïn krystallisirt es in festen Aggregaten, aus Chloroform in breiten Nadeln vom Schmelzpunkte 151° C.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
Br	46.00	45.71 pCt.

Dibromnaphtalin.

Das Bromid wurde mit Phosphorpentabromid destillirt. Das so erhaltene Dibromnaphtalin wurde aus Alkohol krystallisirt und mit

[1]) Nova Acta Soc. Sc. Upsali 1877.

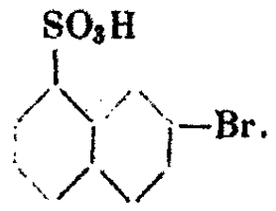
[2]) Diese Berichte XX, 2099.

Wasserdampf destillirt. In Alkohol ist es ziemlich schwer löslich. In Aether und Chloroform löst es sich leicht. Es krystallisirt in weissen Nädelchen. Schmp. 75° C.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
Br	55.50	55.94 pCt.

Dieses Dibromnaphtalin ist früher von Meldola[1]) und von Darmstädter und Wichelhaus[2]) erhalten. Bei der Oxydation desselben hat Meldola eine Monobromphtalsäure erhalten, welche er als ein 1-, 2-, 3-Derivat annimmt. Das entsprechende Dichlornaphtalin ist ε-Dichlornaphtalin (Schmelzpunkt 62° C.), welches nach Erdmann ein $\beta_1 = \alpha_4$-Derivat ist. Die Bromnaphtalinsulfosäure ist deshalb



Upsala, im April 1889. Universitätslaboratorium.

---

274. A. Ladenburg: Nachtrag zu der Mittheilung über die Synthese der activen Coniine.

(Eingegangen am 29. Mai.)

Als ich vor einigen Jahren die Synthese des Coniins entdeckt hatte, lag mir viel daran zu zeigen, dass damit die erste vollständige Synthese eines Alkaloïds gelungen war. Ich habe deshalb in dem Vortrag, den ich damals auf der Naturforscherversammlung in Berlin hielt, gerade diesen Punkt besonders betont und ausgeführt, und in dem Referat, welches die Chemiker-Zeitung von diesem Vortrag brachte (3. October 1886), findet sich auch der Nachweis, dass diese Synthese wirklich eine vollständige gewesen ist.

Als ich später in diesen Berichten meine Untersuchung mittheilte, habe ich diese Synthese als eine vollständige bezeichnet, aber nicht geglaubt, dies durch Belege erweisen zu müssen, und ebenso wenig habe ich dies in den Annalen der Chemie gethan, in welchen ich meine Untersuchungen über Pyridin- und Piperidinbasen im Zusammenhang dargestellt habe.

---

[1]) Journ. of the Chem. Soc. 1885, 497.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 152, 298.

Jetzt erkenne ich, dass ich daran Unrecht that. Indem ich annahm, dass die hier in Betracht kommenden Reactionen allgemein bekannt seien, befand ich mich im Irrthum, das sehe ich aus einem eben erschienenen kleinen Werke: »Ursprung und Entwickelung der organischen Chemie.« Der Autor desselben, Prof. Schorlemmer, der doch mit Recht als ein auch in der Geschichte unserer Wissenschaft sehr bewanderter Forscher betrachtet wird, schreibt darin S. 168: »Diese Synthese (des Coniins) enthält aber noch eine Lücke, welche jedenfalls bald ausgefüllt wird.«

Dass dem nicht so ist, dass diese Synthese, wie ich auch stets behauptet habe, eine vollständige ist, möchte ich deshalb hier durch Belege erweisen.

Ich gehe aus von der Synthese der Essigsäure (Kolbe[1]), Melsens[2]), Wanklyn)[3]). Von dieser gelangt man zum Aceton, zum Isopropylalkohol (Friedel)[4]) und zum Glycerin (Friedel und Silva)[5]). Das letztere lässt sich in Bromallyl (Cahours und Hofmann)[6]) und dieses in Trimethylenbromid überführen (Erlenmeyer)[7]). Das letztere verwandelt man in Piperidin, (Ladenburg)[8]) und dieses in Pyridin (Königs[9]) und Hofmann)[10]). Aus dem letzteren lässt sich das α-Picolin darstellen (Ladenburg und Lange)[11]) und dieses bildet den Ausgangspunkt für meine Synthese des Coniins[12]). Die dabei zur Activirung der Base nöthige Rechtsweinsäure ist auch synthetisch dargestellt, wie aus den Untersuchungen von Maxwell Simpson[13]), Perkin und Duppa[14]), Kekulé)[15], Pasteur[16]) und Jungfleisch[17]) hervorgeht.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 54, 182.
[2]) Ann. chim. phys. [3] 10, 233.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 111, 234.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 124, 324.
[5]) Bull. soc. chim. 20, 98.
[6]) Ann. Chem. Pharm. 102, 285.
[7]) Ann. Chem. Pharm. 197, 169.
[8]) Ann. Chem. Pharm. 247, 52.
[9]) Diese Berichte XII, 2341.
[10]) Diese Berichte XVI, 588.
[11]) Ann. Chem. Pharm. 247, 5.
[12]) Ann. Chem. Pharm. 247, 80.
[13]) Ann. Chem. Pharm. 121, 153.
[14]) Ann. Chem. Pharm. 117, 130.
[15]) Ann. Chem. Pharm. 117, 124, Spl. 1, 375.
[16]) Ann. chim. phys. [3] 24, 442; 28, 56 u. 38, 437.
[17]) Bull. soc. chim. [2] 19, 101.

275. C. Graebe: Synthese des Euxanthons.

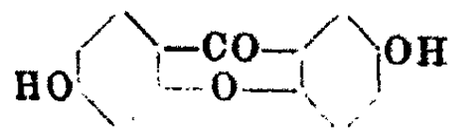
(Eingegangen am 31. Mai.)

Versuche das Euxanthon synthetisch zu erhalten, hatten bisher nur zur Auffindung isomerer Verbindungen geführt. Aus dem Diphenylenketonoxyd hatte ich vor mehreren Jahren ein Dioxyderivat gewonnen, welches nicht mit Euxanthon identisch ist. Dieselbe Verbindung hat kürzlich Arbenz in meinem Laboratorium aus Phenylsalicylsäure dargestellt. A. Bistrzycki und St. v. Kostanecki hatten aus β-Resorcylcarbonsäure ein zweites Isoeuxanthon erhalten. Eine grössere Anzahl von Versuchen, die Feer und ich angestellt hatten, um vom Hydrochinon oder der Hydrochinoncarbonsäure ausgehend zum Euxanthon zu gelangen, waren resultatlos geblieben.

Bei der Wiederaufnahme meiner Versuche legte ich mir nun die Frage vor, ob im Euxanthon nicht vielleicht die beiden Hydroxyle eine verschiedene Stellung einnehmen. Es würde dies die Bildung der Styphninsäure einerseits, sowie die des Hydrochinons andererseits aus Euxanthon erklären. Ich habe nun zuerst die Versuche Erdmann's wiederholt und gefunden, dass seine Oxypikrinsäure vollkommen mit Trinitroresorcin übereinstimmt. Baeyer hatte beobachtet, dass beim Schmelzen des Euxanthons mit Aetzkali Hydrochinon auftritt. Ich habe gefunden, dass gleichzeitig hierbei auch Resorcin und zwar annähernd in gleicher Menge entsteht. Es hat mich dies veranlasst zu versuchen durch Combination von Resorcin und Hydrochinoncarbonsäure oder von Hydrochinon und Resorcincarbonsäure zum Euxanthon zu gelangen, doch waren die Resultate erfolglos. Dagegen ist mir jetzt die Synthese geglückt und zwar durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf ein Gemenge von β-Resorcylsäure und Hydrochinoncarbonsäure und Destillation des entstandenen Products. Diese Bildung des Euxanthons entspricht also der Darstellung von Diphenylenketonoxyd aus Salicylsäure nach Perkin.

Das künstliche Euxanthon ist vollkommen identisch mit dem aus jaune indien und unterscheidet sich von dem Isoeuxanthon aus Resorcylsäure durch die charakteristischen Farbenreactionen, die man beim Behandeln desselben mit Natriumamalgam und beim Auflösen des Reductionsproducts in Schwefelsäure erhält. Um beide Körper noch genauer zu unterscheiden, habe ich die Acetylderivate dargestellt und auch da hat sich ergeben, dass die aus einem Gemenge von β-Resorcylsäure und Hydrochinoncarbonsäure gewonnene Verbindung zweifellos Euxanthon ist. Die Details meiner Versuche werde ich in einer Arbeit über die Euxanthongruppe, welche ich für Liebig's Annalen zusammenstelle, mittheilen.

Aus den angeführten Thatsachen ergiebt sich folgende aufgelöste Formel für Euxanthon:



Genf. Universitäts-Laboratorium.

---

276. R. Leuckart und W. Holtzapfel: Ueber Azobenzolacetessigsäureamid.

(Eingegangen am 31. Mai.)

Leitet man in eine alkoholische Lösung von Azobenzolacetessigsäureäthyläther [1]) unter starker Abkühlung einen Strom von Ammoniakgas, so scheiden sich nach einiger Zeit hellgelbe Nadeln ab, und bald darauf erstarrt die Masse zu einem dicken, gelben Krystallbrei. Die Krystalle können durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht rein gewonnen werden. Die Nadeln schmelzen bei 144.5°.

Die Analysen führten zu folgenden Werthen:

I. 0.1582 g gaben 28.7 ccm Stickstoff bei 19° und 756.5 mm Druck.
II. 0.1665 g gaben 30.1 ccm Stickstoff bei 14° und 743 mm Druck.
III. 0.155 g gaben 27.8 ccm Stickstoff bei 16° und 742 mm Druck.
IV. 0.177 g gaben 0.381 g Kohlensäure und 0.095 g Wasser.
V. 0.2125 g gaben 0.455 g Kohlensäure und 0.112 g Wasser.
VI. 0.145 g gaben 0.3095 g Kohlensäure und 0.0765 g Wasser.

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_2N_3$		Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
C	58.53	—	—	—	58.70	58.35	58.21	pCt.
H	5.36	—	—	—	5.86	5.83	5.87	»
N	20.47	20.76	20.77	20.52	—	—	—	»

Diese Werthe stimmen nun auf das Amid der Azobenzolacetessigsäure, doch war die Wahrscheinlichkeit, dass in diesen Nadeln das Amid der betreffenden Säure vorlag, durch das Verhalten dieses Körpers so stark in Frage gestellt, dass ein Urtheil über die Constitution desselben nicht allein auf diesen Werthen begründet werden konnte. Die Krystalle waren in Aether und heissem Alkohol leicht löslich, ebenso wurden sie durch Kalilauge zum Theil schon in der Kälte, vollständig nach geringem Erwärmen aufgenommen.

Beim Erkalten der Lösung oder beim Ansäuern derselben mit

---

[1]) V. Meyer, diese Berichte XXI, 11.

verdünnter Salzsäure schied es sich als unverändertes Product aus. Eine Verseifung des Körpers durch concentrirte Kalilauge war nicht zu erreichen. Selbst im geschlossenen Rohre konnte dieselbe durch Kalilauge nicht beobachtet werden.

Durch Schmelzen mit Aetzkali wurde der Körper unter Entweichen von Ammoniakgas und Anilindämpfen vollständig zersetzt.

Diese Unveränderlichkeit durch Kalilauge war es, welche die Annahme, der Körper sei das Amid der Azobenzolacetessigsäure, stark in Zweifel ziehen musste. Der Nachweis, dass trotzdem dieser Körper (das Amid der Azobenzolacetessigsäure) vorlag, wurde durch folgende Umsetzungen ermöglicht. Bei mässigem Kochen der Nadeln mit Zinkstaub und verdünnter Kalilauge entwichen Ströme von Ammoniakgas, gemischt mit Anilindämpfen, gleichzeitig schieden sich an der Oberfläche des Reactionsgemisches grössere Mengen Anilin aus. Nach der Trennung des Anilins von der wässerigen Lösung, konnten in dieser reichliche Mengen von Essigsäure nachgewiesen werden. Mit dieser so glatten Umsetzung liess sich nun auch sehr wohl die Annahme vereinen, dass die Nadeln Azobenzolacetessigsäureamid wären. In diesem Falle enthielte die Verbindung eine unveränderte Acetylgruppe und müsste deshalb auch mit Phenylhydrazin in Reaction treten können. Durch Kochen mit Phenylhydrazin konnte keine Umsetzung erreicht werden. Eine Vereinigung trat erst ein, als der Körper mit Phenylhydrazin in einem zugeschmolzenen Rohr auf 130° erhitzt wurde. Beim Oeffnen der Röhre entströmten derselben reichliche Mengen Ammoniakgas und als Rückstand fanden sich in derselben schöne orangefarbige Krystalle. Dieselben lösten sich leicht in Alkohol und heisser Kalilauge. Der Schmelzpunkt lag bei 154.5°.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

I. 0.261 g gaben 0.661 g Kohlensäure und 0.128 g Wasser.
II. 0.123 g gaben 21 ccm Stickstoff bei 6° und 746 mm Druck.

Der Körper hat demnach die Zusammensetzung: $C_{16}H_{14}N_4O$.

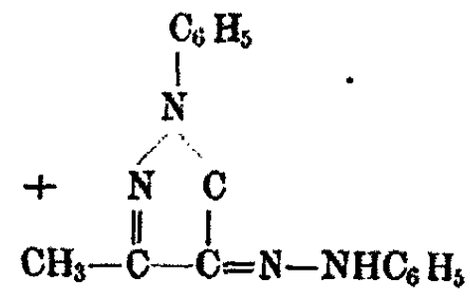
	Berechnet	Gefunden
C	69.06	69.11 pCt.
H	5.04	5.36 »
N	20.14	20.04 »

Es war nun erwartet worden, dass die Umsetzung mit Phenylhydrazin, im Falle der gelbe Körper das Amid der Azobenzolacetessigsäure sei, in folgender Weise eintreten würde:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CO \\ C = N-NH.C_6H_5 \\ CONH_2 \end{array} + H_2N-NHC_6H_5 = H_2O + \begin{array}{l} CH_3 \\ C = N-NHC_6H_5 \\ C = N-NHC_6H_5 \\ CONH_2 \end{array}$$

Die resultirende Verbindung hätte hiernach die Zusammensetzung $C_{16}H_{17}N_5O$. Die bei der Analyse gefundenen Werthe stimmten aber nicht auf eine solche Verbindung, sondern, wie angegeben, auf einen Körper, der Ammoniak weniger enthält als dieser, es musste also bei der Bildung der orangerothen Krystalle ein Molekül Ammoniak abgespalten sein. Der bei der Oeffnung der Röhre bemerkte starke Ammoniakgeruch fand hierdurch die gewünschte Erklärung. Die Umsetzung war hiernach in folgender Weise vor sich gegangen:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ \dot{C}O \\ \dot{C}{=}N\,.\,NHC_6H_5 \\ \dot{C}ONH_2 \end{array} + H_2N = NHC_6H_5 = H_2O + NH_3$$



Es wäre dies Phenylmethylpyrazolonazobenzol, welche Verbindung von Knorr früher dargestellt ist [1]). Die von uns erhaltenen Krystalle erwiesen sich nun als vollkommen identisch mit dem von Knorr erhaltenen Phenylmethylpyrazolonazobenzol. Sie waren leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Kalilauge. Der Schmelzpunkt lag bei 155°. Mit dieser Thatsache war auch festgestellt, dass die in Frage gestellten gelblichen Krystalle Azobenzolacetessigsäureamid waren, da ohne die Anwesenheit dieses Körpers die Bildung von Phenylmethylpyrazolonazobenzol nicht zu erklären wäre.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

---

[1]) V. Meyer, diese Berichte XXI, 2121.

277. R. Leuckart und H. Janssen: Ueber die Einwirkung von Ammoniumformiat auf Desoxybenzoïn. Symmetrisches Diphenyläthylamin.

(Eingegangen am 31. Mai.)

Weitere Untersuchungen über die Einwirkung von Ammoniumformiat auf Aldehyd- und Keton-artige Verbindungen haben Resultate ergeben, die den früher mitgetheilten[1]) sich anschliessen. In den meisten Fällen nimmt das nascirende Kohlenoxyd Sauerstoffatome auf und es bildet sich durch Addition von Ammoniak die betreffende Base. Die Ausbeuten sind meist quantitativ.

Selten treten völlige Reductionen ein, doch habe ich auch derartige Fälle beobachtet.

Diketone lassen sich ebenfalls in Reaction bringen.

Ausser den aromatischen sind auch Derivate der Methanreihe befähigt mit Ammoniumformiat zu reagiren. Hier entstehen meist Condensationsproducte vom Charakter der Pyridinkörper. Ueber diese Körper werde ich demnächst berichten. Die Bildung und Untersuchung des symmetrischen Diphenyläthylamins

$$\begin{array}{c} C_6H_5 . CH_2 \\ | \\ C_6H_5 . CHNH_2 \end{array}$$

ist in den folgenden Mittheilungen enthalten.

Ein Theil Desoxybenzoïn (ca. 3 g) mit 2 Theilen trocknem Ammoniumformiat werden in Röhren eingeschlossen und 4—5 Stunden auf 220—230° erhitzt. Die abgeschiedene feste Masse, Formylverbindung, wurde mit einem Ueberschusse von alkoholischem Kali in einem Kolben am Rückflusskühler 2—3 Stunden auf dem Wasserbade zur Verseifung gekocht und das Product der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Die stark alkalisch reagirende Base ging ziemlich schwer über. Das Destillat wurde alsdann mit Salzsäure angesäuert, wobei sich eine geringe Menge des mit Wasserdampf übergegangenen Bestandtheils als unlöslich erwies. Diese unlösliche Substanz wurde nach dem Concentriren der Flüssigkeit durch Filtration entfernt und als unverändertes Desoxybenzoïn erkannt (55°).

Aus dem Filtrat schied sich beim Erkalten eine reichliche Menge von Krystallen ab, welche abgepresst und aus Wasser unter gleichzeitiger Behandlung mit Thierkohle umkrystallisirt wurden. So gereinigt schied sich aus der wässerigen Lösung das salzsaure Salz der Base in farblosen, langen Nadeln aus, welche sich zu rundlichen Aggregaten ansetzten.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 2341; XIX, 2128; XX, 3441.

Von diesem Salz wurden eine Chlor- und Stickstoffbestimmung ausgeführt.

Die Chlorbestimmung gab folgendes Resultat:

0.2088 g lieferten 0.1316 g Chlorsilber = 15.58 pCt. Chor; berechnet 15.20 pCt. für die Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CH_2 \\ \quad\quad\quad | \\ C_6H_5 \; CH . NH_2 . Cl \end{array}$$

Bei der Stickstoffbestimmung (25° und 754 mm Druck) ergaben 0.2874 g Substanz 16.0 ccm Stickstoff = 0.0170 g oder 5.924 pCt. Stickstoff; berechnet 6.00 pCt. Stickstoff für obige Formel.

Weiter wurde die Zusammensetzung des Körpers durch die Analyse des Platindoppelsalzes bestimmt, welches aus Wasser in schönen gelben Blättchen krystallisirt erhalten wurde. — Die Analyse ergab Folgendes:

0.0568 g lieferten 0.0137 g Platin = 24.12 pCt.; berechnet 24.44 pCt. für die Formel:

$$\left[\begin{array}{l} C_6H_5 . CH_2 \\ \quad\quad\quad | \\ C_6H_5 . CH . NH_2 . HCl \end{array}\right]_2 . PtCl_4$$

Das Doppelsalz mit Quecksilberchlorid krystallisirt aus wenig Wasser in langen Blättern, welche Flügeldecken ähnlich erscheinen.

Gleich dem salzsauren Salz, sind auch das salpetersaure und das schwefelsaure Salz schön krystallisirte Körper.

Von diesen, welche beide durch Lösen der durch Natronlauge aus dem salzsauren Salz abgeschiedenen Base in der betreffenden Säure erhalten wurden, krystallisirt das salpetersaure Salz in feinen Nadeln, während das schwefelsaure Salz sich aus der wässerigen Lösung in grossen, gut ausgebildeten rhombischen Tafeln ausscheidet.

Um einen weiteren Beweis zu erbringen, dass wir es mit der Base Benzyl-Benzylamin bezw. sym. Diphenyläthylamin

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CH_2 \\ \quad\quad\quad | \\ C_6H_5 . CHNH_2 \end{array}$$

zu thun hatten, führten wir sie mit salpetriger Säure in den entsprechenden Alkohol über.

1 Molekül des salzsauren Salzes wurde in Wasser gelöst, mit 1 Molekül Natriumnitrit versetzt und ca. 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Eine lebhafte Stickstoffentwickelung zeigte, dass die gewünschte Reaction eingetreten war:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CH_2 \\ \quad\quad\quad | \\ C_6H_5 \; CH . NH_2 . HCl \end{array} + NOONa = NaCl + H_2O + \begin{array}{l} C_6H_5 . CH_2 \\ \quad\quad\quad | \\ C_6H_5 . CH . OH . \end{array}$$

Das Reactionsproduct musste also Tolylenhydrat sein. Nach beendigter Reaction hatte sich unten am Boden des Kolbens ein dem

Desoxybenzoïn ähnliches Oel (wenn letzteres unter Wasser geschmolzen wird) angesammelt, welches nach dem Erkalten zu einer festen Masse erstarrte. In Alkohol gelöst krystallisirte der Körper in kleinen Nadeln aus. Diese Krystalle schmolzen glatt bei 62°, dem Schmelzpunkt des Toluylenhydrats, und erlaubten somit den Rückschluss, dass die erhaltene Base in der That das sym. Diphenyläthylamin darstellte.

Die Base selbst wurde aus dem salzsauren Salz mit Natronlauge abgeschieden, in Aether gelöst, mit Aetzkali getrocknet und nach dem Verdunsten des Aethers fractionirt. Sie ist unzersetzt destillirbar und siedet bei 309—310° bei 737 mm. In Aether und Alkohol ist sie sehr leicht löslich, wenig in Wasser. Den Lösungen verleiht sie eine stark alkalische Reaction. Beim Stehen an der Luft verwandelt sie sich schnell in das carbaminsaure und zum Theil auch in das kohlensaure Salz.

Mit Schwefelkohlenstoff bildet die Base in ätherischer Lösung momentan das Aminsalz der durch den Rest

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CH_2 \\ \quad\quad\quad | \\ C_6H_5 . CH- \end{array}$$

substituirten Dithiocarbaminsäure, welches mit Silbernitrat das betreffende Silbersalz liefert, das seinerseits in wässeriger Lösung beim Erhitzen Schwefelsilber abspaltet und den charakteristischen Geruch von einem Senföl erkennen lässt.

Harnstoffderivate, $CO \begin{array}{l} NH . CH . C_6H_5 \\ \quad\quad\quad | \\ NH_2 \quad CH_2 . C_6H_5 \end{array}$

Fügt man zu der wässerigen Lösung des salzsauren Salzes der Base eine Lösung von isocyansaurem Kalium, so scheidet sich nach einiger Zeit eine feste Masse ab, welche auf dem Wasserbade erweicht. Durch Umkrystallisiren aus Wasser, dem eine geringe Menge Alkohol zugesetzt war, wurde der Körper in kleinen Nadeln krystallisirt erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 98—99°.

Die Analyse zeigte folgendes Resultat:

0.1965 g ergaben 0.5429 g Kohlensäure und 0.1192 g Wasser = 75.35 pCt. Kohlenstoff und 6.74 pCt. Wasserstoff; berechnet 75.00 pCt. Kohlenstoff und 6.67 pCt. Wasserstoff für die Formel:

$$CO \begin{array}{l} NH . CH . C_6H_5 \\ \quad\quad\quad | \\ NH_2 \quad CH_2 . C_6H_5 \end{array} = CO \begin{array}{l} NH . CH . C_6H_5 \\ \quad\quad\quad | \\ NH . C_6H_5 \quad CH_2 . C_6H_5 \end{array}$$

Setzt man zu der ätherischen Lösung der Base Phenylisocyanat, so scheidet sich unter beträchtlicher Wärmeentwickelung das phenylirte Harnstoffderivat aus, welches aus Alkohol in Nadeln krystallisirt. Es hat den Schmelzpunkt 129°.

Die Stickstoffbestimmung dieses Derivates ergab Folgendes:

0.2834 g lieferten 21.1 ccm gemessen bei 7° und 748 mm = 0.0252 g oder 8.888 pCt. Stickstoff; berechnet 8.86 pCt. Stickstoff für die Formel

$$CO\begin{cases} NH.CH.C_6H_5 \\ \quad\quad | \\ \quad\quad CH_2.C_6H_5 \\ NH.C_6H_5 \end{cases}$$

Thioharnstoffderivat,

$$CS\begin{cases} NH.CH.C_6H_5 \\ \quad\quad | \\ \quad\quad CH_2.C_6H_5 \\ NH.C_6H_5 \end{cases}$$

Behandelt man, wie beim Vorhergehenden, die ätherische Lösung der Base mit Phenylsenföl, so scheidet sich sofort unter Erwärmung das phenylirte Thioharnstoffderivat ab, welches aus vielem Alkohol in kleinen Blättchen krystallisirt. Schmelzpunkt 170°.

Die Schwefelbestimmung ergab aus:

0.1805 g Substanz 0.1339 g Baryumsulfat = 10.13 pCt. Schwefel; berechnet 9.64 pCt. Schwefel für die Formel: $CS\begin{cases} NH.CH.C_6H_5 \\ \quad\quad | \\ \quad\quad CH_2.C_6H_5 \\ NH.C_6H_5 \end{cases}$

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH_2 \\ \quad\quad | \\ C_6H_5.CH.NH.CO.CH_3 \end{array}$$

Diese Verbindung bildet sich, wenn man zu der ätherischen Lösung der Base Essigsäureanhydrid fügt. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet sie lange Nadeln, welche bei 148° schmelzen.

Die Stickstoffbestimmung hatte folgendes Resultat:

0.2514 g gaben 13.0 ccm Stickstoff, gemessen bei 7° und 737 mm = 0.0153 g oder 6.08 pCt. Stickstoff; berechnet 5.858 pCt. Stickstoff für die Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH_2 \\ \quad\quad | \\ C_6H_5.CH.NH.CO.CH_3 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH_2 \\ \quad\quad | \\ C_6H_5.CH.NH.CO.C_6H_5 \end{array}$$

Setzt man zu der ätherischen Lösung der Base Benzoylchlorid, so scheidet sich unter Erwärmen die feste, weisse Benzoylverbindung aus, welche aus Alkohol in kleinen Nadeln krystallisirt und den Schmelzpunkt 177—178° hat.

Die Stickstoffbestimmung ergab Folgendes:

0.1943 g lieferten 8.0 ccm Stickstoff gemessen bei 11° und 749 mm = 0.0094 g oder 4.81 pCt. Stickstoff; berechnet 4.65 pCt. für die Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH_2 \\ \quad\quad | \\ C_6H_5.CH.NH.CO.C_6H_5 \end{array}$$

Die Identität der Base mit dem bis jetzt noch unbekannten symmetrischen Diphenyläthylamin ist wohl nicht zu bezweifeln.

In gleicher Weise hat der Eine von uns (Leuckart) die Einwirkung auf Acetophenon untersucht. Es bildet sich mit guter Ausbeute:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 . CH . NH_2 \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Phenyläthylamin, welches unterdessen von J. Tafel [1]) dargestellt ist. Die Beobachtungen, welche derselbe gemacht hat, stimmen mit den von mir erhaltenen Resultaten überein, ich werde über die weiteren Derivate der Base demnächst berichten, sobald andere Versuche betreffend Acetophenon erledigt sind. α-Phenyläthylamin glich sehr dem beschriebenen symmetrischen Diphenyläthylamin.

Zugleich füge ich die Bemerkung zu, dass mich Untersuchungen beschäftigen, andere Ameisensäurederivate auf ihre Reductionsfähigkeit zu prüfen. Namentlich die krystallisirte Ameisensäure, durch ihre Spaltung in Kohlenoxyd und Wasser ausgezeichnet, ebenso die Aether scheinen mir hierfür sehr geeignet. Ich hoffe bald über deren Reductionsvermögen Mittheilung machen zu können. (Leuckart).

Göttingen. Universitätslaboratorium.

---

278. M. Guthzeit und O. Dressel: Ueber (6)-Aethoxyl-α-pyron-(3, 5)-dicarbonsäureester, ein inneres Condensationsproduct des Dicarboxylglutaconsäureesters.

(Eingegangen am 29. Mai.)

Bekanntlich wirken, wie M. Conrad und M. Guthzeit fanden [2]), Natriummalonsäureester und Chloroform auf einander ein unter Bildung der Natriumverbindung des Dicarboxylglutaconsäureesters, für welche die Constitutionsformel:

$$\begin{array}{ccc} COOC_2H_5 & & COOC_2H_5 \\ NaC & \text{———} CH \equiv & C \\ COOC_2H_5 & & COOC_2H_5 \end{array}$$

aufgestellt wurde.

---

[1]) Diese Berichte XIX, 529.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 222, 249.

Wir haben in letzter Zeit das Studium dieses Esters wieder aufgenommen und sind dabei zu bemerkenswerthen Resultaten gelangt, über welche in Folgendem berichtet werden soll.

Was zunächst die Darstellung der genannten gelben Natriumverbindung anlangt, so sind wir bei der ursprünglichen Vorschrift stehen geblieben, welche bis zu 60 pCt. der theoretischen Ausbeute liefert: aus 9.2 g Natrium in 200 g absolutem Alkohol, 32 g Malonsäureester und 12 g Chloroform wurden (i. D.) 21 g an reiner Natriumverbindung erhalten. Es sei jedoch erwähnt, dass die Umsetzungsgleichung richtiger lautet:

$$4\,CNaH(COOC_2H_5)_2 + HCCl_3 = 3\,NaCl + \begin{matrix} CNa(COOC_2H_5)_2 \\ \dot{C}H = C(COOC_2H_5)_2 \end{matrix} + 2\,CH_2(COOC_2H_5)_2,$$

statt, wie früher (loc. cit.) angegeben:

$$2\,CNa_2(COOC_2H_5)_2 + HCCl_3 = 3\,NaCl + \begin{matrix} CNa(COOC_2H_5)_2 \\ \dot{C}H = C(COOC_2H_5)_2 \end{matrix}$$

Wiederholte Versuche mit Anwendung von Mengenverhältnissen, wie sie der obigen Gleichung entsprechen, ergaben, auf Natrium berechnet, circa 80 pCt. der theoretisch zu erwartenden Ausbeute. Da die Wiedergewinnung des Malonsäureesters aber umständlich und stets mit ziemlichen Verlusten verknüpft ist, so bleibt man, in praxi, besser bei dem alten Verfahren.

Die gelbe Natriumverbindung muss zur völligen Reinigung aus siedendem absoluten Alkohol umkrystallisirt werden. Mit Aether gewaschen und dann getrocknet erhält sie eine viel hellere gelbe Färbung. Die Abscheidung des freien Dicarboxylglutaconsäureesters aus der so gereinigten Natriumverbindung geschieht am zweckmässigsten in folgender Weise. Man bringt in einen Scheidetrichter concentrirte rauchende Salzsäure, die mit dem gleichen Volumen Wasser vermischt ist, überschichtet mit Aether und trägt die feingepulverte Natriumverbindung unter häufigem Durchschütteln ein. Darauf trennt man die farblose ätherische Lösung des Dicarboxylglutaconsäureesters von der wässrigen Schicht, wäscht bis zum Verschwinden der Chlorreaction und lässt sie dann in einer Schale bei Zimmertemperatur eindunsten. Das rückbleibende, völlig farblose Oel wird über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet und stellt dann reinen Dicarboxylglutaconsäureester dar, wie die Elementaranalyse desselben ergab:

I. 0.1414 g Substanz lieferten 0.2798 g Kohlensäure und 0.0854 g Wasser.
II. 0.1404 g Substanz lieferten 0.2804 g Kohlensäure und 0.0862 g Wasser.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{15}H_{22}O_8$
C	53.95	54.48	54.54 pCt.
H	6.71	6.76	6.66 »

Der Ester zeigt alle schon beschriebenen[1]) Eigenschaften; nur ist zu ergänzen, dass er in alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid eine kornblumenblaue Färbung giebt.

Ein sehr auffallendes Verhalten beobachteten wir jedoch, als wir den Ester unter vermindertem Luftdruck zu destilliren versuchten. Nach früheren Angaben (loc. cit.) soll er bei gewöhnlichem Druck unter theilweiser Zersetzung zwischen 270—280° sieden. Es war daher anzunehmen, dass er im Vacuum unzersetzt flüchtig sein würde. Dies ist jedoch nicht der Fall; versucht man ihn nämlich bei etwa 15 mm Druck zu destilliren, so kommt er zwar scheinbar in lebhaftes Sieden, es geht indessen zunächst kein Tropfen in die Vorlage über, sondern nur reichliche weisse Dämpfe, die sich ihrer Flüchtigkeit halber nicht condensiren und in die Wasserstrahlpumpe gesogen werden. Dabei findet ein langsames Steigen des Thermometers und zunehmende Gelbfärbung der siedenden Flüssigkeit statt. Erst wenn das Thermometer bis gegen 200° gestiegen ist, beginnt die nunmehr rothgefärbte Flüssigkeit überzugehen, und bei raschem Erhitzen erhält man nun ein farbloses Destillat (zwischen 200 und 220° siedend), welches nach dem Erkalten zu einer festen Krystallmasse erstarrt. Gegen Ende der Operation, oberhalb 220°, zersetzt sich die siedende Flüssigkeit stärker, und es findet ein Sinken des Manometers statt, so dass unterbrochen werden muss. Der Rückstand besteht aus einer dunklen Schmiere, aus der sich kein charakterisirbares Product gewinnen lässt. Das farblose, erstarrte Destillat wird nun aus kochendem Ligroïn, worin es in der Hitze leicht, in der Kälte aber fast unlöslich ist, umkrystallisirt und so in feinen, seideglänzenden, verfilzten Nädelchen vom Schmp. 94° erhalten. Die Ausbeute an diesem Product lässt jedoch zu wünschen übrig.

Besser gestaltet sie sich nach folgendem Verfahren, das sich nach mannichfaltigen Versuchen als das beste zur Darstellung des festen Körpers bewährt hat: 20—30 g Dicarboxylglutaconsäureester werden bei 15 mm Druck erhitzt und in fortwährendem, mässigen Sieden erhalten, bis nur noch wenig weisse Dämpfe übergehen und die Temperatur des Siedethermometers bis nahe auf 200° gestiegen ist, wozu etwa 30—40 Minuten Erhitzungsdauer nothwendig sind. Dann lässt man die rothe Flüssigkeit erkalten, die nun zu einem harten Kuchen erstarrt ist. Derselbe wird feingepulvert und mit wenig Aether gewaschen, welcher die rothfärbenden Zersetzungsproducte grösstentheils aufnimmt. Die so erhaltene, schwach gelb gefärbte Verbindung ist dann in den meisten Fällen schon genügend rein für weitere Versuche und schmilzt bei 93—94°. Die Ausbeute beträgt nach diesem Verfahren etwa 70 pCt. vom angewandten Ester. Will man die Substanz

[1]) Ann. Chem. Pharm. 222, 251.

vollkommen weiss und gut krystallisirt erhalten, so benutzt man dazu, wie bereits angegeben, ihre Löslichkeit in heissem Ligroïn. Der auf die eben beschriebene Weise gewonnene Erhitzungsrückstand ist also mit dem oben angeführten Destillat identisch.

Zahlreiche Elementaranalysen des Körpers von den verschiedensten Darstellungen bestätigen dies und führten zu der Formel $C_{13}H_{16}O_7$:

I. 0.1418 g Substanz gaben 0.2854 g Kohlensäure und 0.0728 g Wasser.
II. 0.1647 g Substanz gaben 0.3301 g Kohlensäure und 0.0873 g Wasser.
III. 0.1528 g Substanz gaben 0.3064 g Kohlensäure und 0.0800 g Wasser.
IV. 0.1620 g Substanz gaben 0.3280 g Kohlensäure und 0.0858 g Wasser.

	Gefunden I.	II.	III.	IV.	Berechnet für $C_{13}H_{16}O_7$
C	54.88	54.59	54.68	55.21	54.93 pCt.
H	5.69	5.89	5.81	5.88	5.63 »

Das feste Product $C_{13}H_{16}O_7$ unterscheidet sich vom Dicarboxylglutaconsäureester $C_{15}H_{22}O_8$ um einen Mindergehalt von C_2H_6O, also von einem Molekül Alkohol. Und in der That konnte leicht nachgewiesen werden, dass die bei der Destillation übergehenden weissen Dämpfe nichts anderes waren als Aethylalkohol.

Zu diesem Zwecke wurde zwischen Destillationsapparat und Pumpe ein mit Chlorcalcium gefülltes U-Rohr eingeschaltet, nach Beendigung der Operation das Chlorcalcium in Wasser gelöst und ein Theil der Lösung abdestillirt. Im Destillat konnten reichliche Mengen Alkohol durch Geruch, Jodoformreaction und Ueberführung in den charakteristischen Benzoësäureäthylester nachgewiesen werden.

Es findet somit unter den angeführten Umständen eine glatte Zersetzung des Dicarboxylglutaconsäureesters im Sinne der Gleichung statt [1]):

$$C_{15}H_{22}O_8 = C_{13}H_{16}O_7 + C_2H_6O.$$

Was nun zunächst die Eigenschaften des Körpers $C_{13}H_{16}O_7$ betrifft, so löst sich derselbe, wie erwähnt, schwer in kaltem Ligroïn und Aether, leicht dagegen in Chloroform, Aceton, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Aus allen genannten Lösungsmitteln kann er schön krystallisirt erhalten werden. Sein Schmelzpunkt liegt bei 94°. In Wasser und in Alkohol ist er scheinbar unlöslich, erleidet jedoch mit beiden beim Stehen eine Veränderung, von der weiter unten die Rede sein wird.

---

[1]) Bemerkung. Die Thatsache, dass der Dicarboxylglutaconsäureester nach Conrad und Guthzeit (Ann. Chem. Pharm. 222, 253), unter gewöhnlichem Druck destillirt, bei der Analyse stimmende Werthe gab, konnte durch die Wiederholung des Versuches erklärt werden: es destillirte zuerst Alkohol, dann — unter Zersetzung — $C_{13}H_{16}O_7$, und beide vereinigten sich in der Vorlage wieder zu Dicarboxylglutaconsäureester (s. u.).

Dass dem Körper $C_{13}H_{16}O_7$ wirklich diese Moleculargrösse zukommt, wurde nach der Raoult'schen Gefriermethode bei einer Lösung in Benzol nachgewiesen:

Gefunden 287.7; berechnet 284.

Nach der Formel $M = \frac{F.\,P.\,100}{C.\,L.}$, worin M das Moleculargewicht der betreffenden Substanz, F die Constante des Lösungsmittels (in diesem Falle für Benzol = 49), P das Gewicht der angewandten Substanz, L das Gewicht des Lösungsmittels und C die beobachtete Depression des Gefrierpunktes bedeutet, berechnet sich, für den Fall, dass P = 0.6764 g, L = 46.08 g und C = 0.25° C (im Mittel).

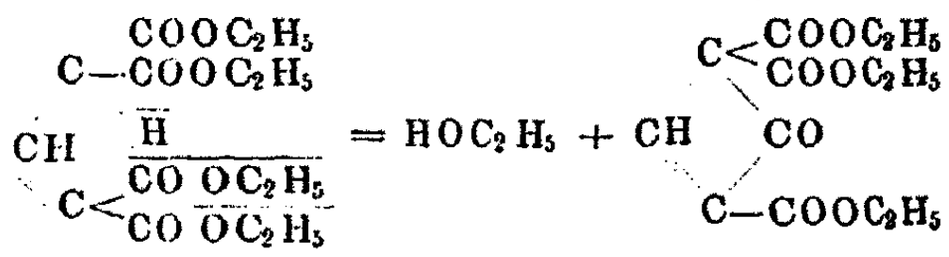
$$M = \frac{49 \cdot 67.64}{0.24 \cdot 46.08} = 287.7.$$

Die Erklärung des Mechanismus der Reaction bei der Destillation des Dicarboxylglutaconsäureesters bot nicht unerhebliche Schwierigkeiten. Da die Constitution des Dicarboxylglutaconsäureesters als vollkommen sicher festgestellt gelten darf durch die Ueberführung seiner Natriumverbindung vermittels Natriumamalgams in die Dicarboxylglutarsäure und dieser in die Glutarsäure [1]), sowie auch — über welche Versuche an anderer Stelle berichtet werden wird — durch directe Reduction des Dicarboxylglutaconsäureesters in saurer Lösung zu Dicarboxylglutarsäureester, welcher identisch ist mit dem aus Natriummalonsäureester und Methylenjodid erhältlichen Ester [2]), so musste eine innere Alkoholabspaltung in dem Körper

$$\begin{array}{l} CH < \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{matrix} \\ CH \\ C < \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{matrix} \end{array}$$

sehr merkwürdig erscheinen.

Dass das labile, durch Metalle so leicht ersetzbare Wasserstoffatom der Malonestergruppe dabei betheiligt sei, war allerdings von vornherein klar; es musste daher zunächst der Vorgang der Alkoholabspaltung als nach folgendem Schema verlaufend angenommen werden:



Der weitere Verlauf der Untersuchung bewies jedoch, dass diese Auffassung nicht die richtige sein konnte; denn der Körper $C_{13}H_{16}O_7$ verhielt sich durchaus anders, als man es nach dieser Formel erwarten

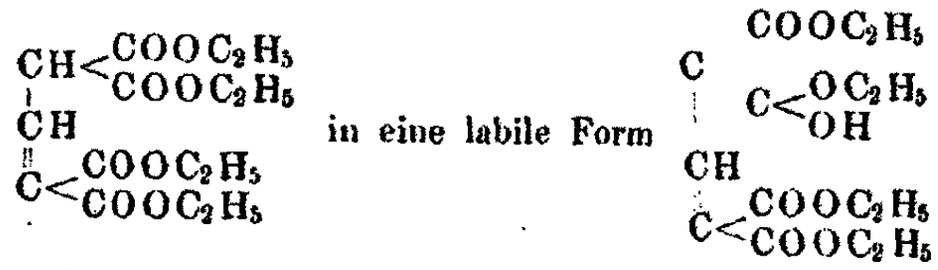
[1]) Ann. Chem. Pharm. 222, 258.

[2]) Diese Berichte XXI, 2233.

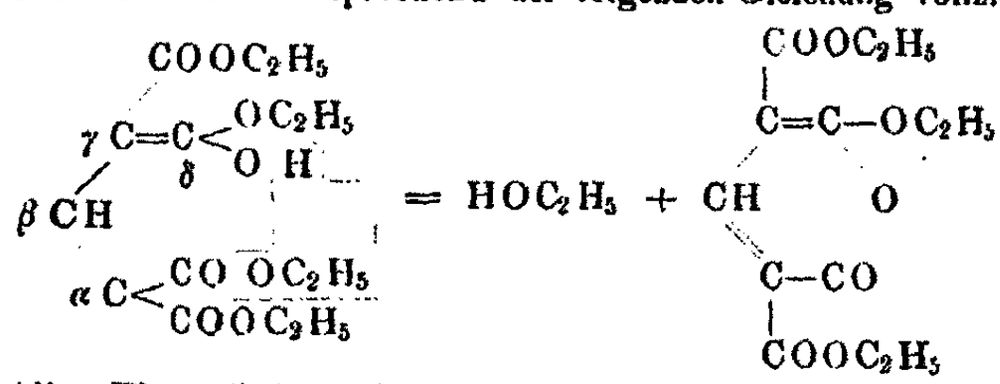
dürfte. Er zeigte nicht die Eigenschaften eines Ketons, sondern die eines Lactons.

Wie aus den nachfolgend beschriebenen Versuchen erhellt, addirt der Körper schon bei gewöhnlicher Temperatur Alkohol und Wasser, durch Alkalien wird er ebenfalls aufgespalten, und durch Ammoniak geht er mit Leichtigkeit in ein Pyridinderivat über.

Darnach muss der Vorgang in folgendem Sinne gedeutet werden: Da das Wasserstoffatom in der mit zwei Carboxylen verbundenen Methingruppe so labil ist, hat die Annahme eine gewisse Berechtigung, dass sich — unter dem Einfluss der erhöhten Temperatur — der Ester



umlagert. Bei einer solchen Verbindung aber, in der sich eine Hydroxylgruppe mit 2 Carboxäthylgruppen in der δ-Stellung befindet, lässt sich der Alkoholaustritt, im Hinblick auf die schönen Arbeiten von Fittig und seinen Schülern über die Bildung von Lactonen, verhältnissmässig ungezwungen erklären. Es wird sich also schliesslich die innere Condensation entsprechend der folgenden Gleichung vollziehen:



Alle Eigenschaften des Productes $C_{13}H_{16}O_7$ und alle bisher studirten Umsetzungen, die es erleidet, stimmen nun, wie die nachstehende Untersuchung zeigen wird, gut auf das Vorliegen eines δ-Lactonesters, so dass diese Formel als der richtigste Ausdruck für die Constitution desselben anzusehen ist. Von analogen Reactionen, bei welchen durch Alkoholaustritt ähnlich constituirte Verbindungen erhalten wurden, sei hier nur erinnert an die Bildung eines Ketolactonsäureesters aus β-Aethylacetobernsteinsäurediäthylester [1]) einfach durch seine Destillation, ferner an die Erklärung des Processes der Condensation von Acetessigester durch kalte concentrirte Schwefelsäure, die Hantzsch [2]) zu den interessanten Untersuchungen über Mesiten-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 216, 45.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 222, 1—45.

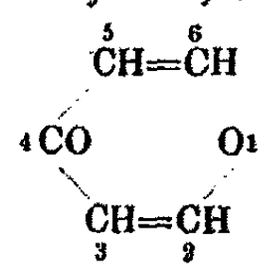
lactoncarbonsäure und deren Ester Veranlassung gab. Auch die neuerdings gemachte Mittheilung von Moscheles und Cornelius [1]) über die Tetrinsäure und ihre glatte Entstehung durch Bromäthylabspaltung aus Brommethylacetessigester beim Erhitzen desselben im Rohr auf 100°.

$$CH_2\boxed{Br}.CO.CH(CH_3).COO\boxed{C_2H_5} = BrC_2H_5 + \underset{\underset{O}{|}}{CH_2}.CO.\underset{\underset{CO}{|}}{CH}(CH_3)$$

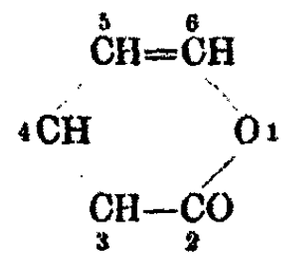
lässt sich zur Erklärung des obigen Bildungsvorganges heranziehen.

Was nun eine passende Benennung der neuen Verbindung betrifft, so haben uns folgende Erwägungen dabei geleitet.

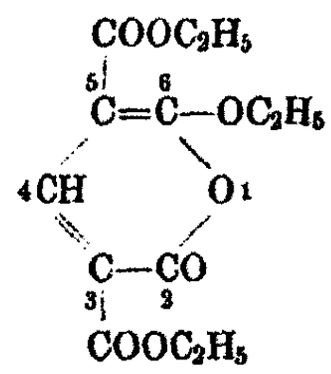
Bekanntlich sind bereits Verbindungen beschrieben, welche von einem aus fünf Atomen Kohlenstoff und einem Atom Sauerstoff bestehenden Stammkern, dem »Pyron« [2]) sich ableiten:



Da nun die meisten Pyronderivate durch Einwirkung von Ammoniak in Derivate des γ-Pyridons oder γ-Oxypyridins übergehen, so würde es sich empfehlen, das bisherige Pyron als »γ-Pyron« zu bezeichnen. In Uebereinstimmung mit dieser Benennung würde alsdann eine Atomgruppirung der folgenden Form:



als »α-Pyron« auszusprechen sein. Da nun dem Körper $C_{13}H_{16}O_7$ nach der oben angegebenen Constitution dieser letztere Atomcomplex zu Grunde liegt:

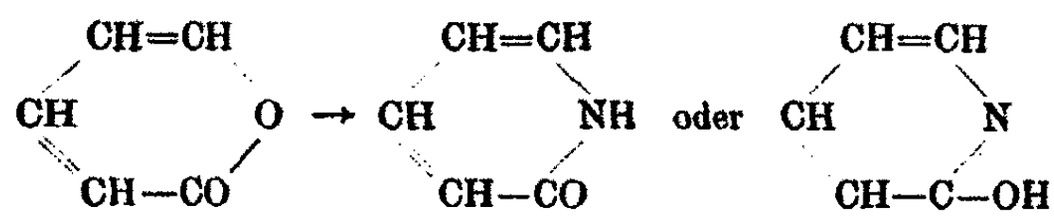


[1]) Diese Berichte XXI, 2603.

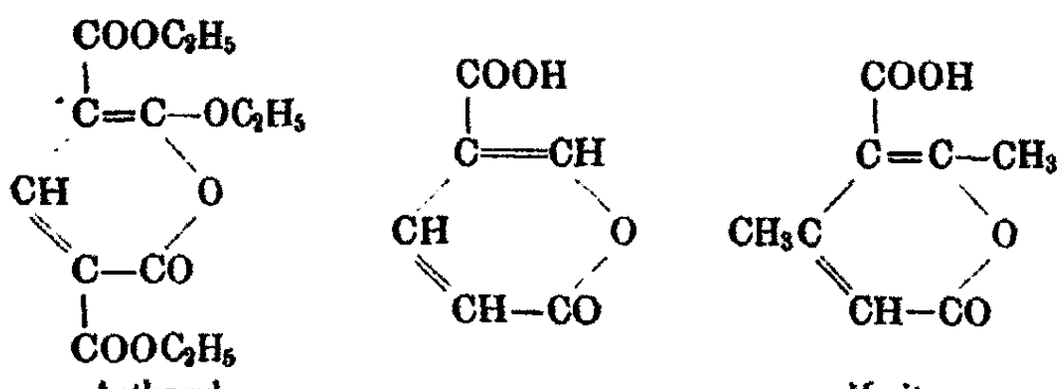
[2]) Wiener Monatsh. für Chem. 1885 (283), Haitinger und Lieben.

so ist derselbe als (6)-Aethoxyl-α-pyron-(3, 5)-dicarbonsäureester zu betrachten; und dieser Bezeichnung werden wir uns nunmehr bedienen.

Wenn nun schon das γ-Pyron und seine nächsten Derivate ziemlich unbeständiger Natur sind und bei verschiedenen Reactionen in Folge des Einflusses der Carbonylgruppe leicht Spaltung erleiden, so muss dies in erhöhtem Maasse vom α-Pyron und seinen Abkömmlingen gelten, welches ja zugleich ein δ-Lacton ist. Diese Voraussetzung steht nun mit dem Verhalten unseres Körpers in völligem Einklang. Als sehr gewichtiges Moment für die Richtigkeit dieser Auffassung spricht endlich die ausserordentlich leichte Ueberführbarkeit in ein α-Pyridinderivat durch verdünntes Ammoniak bei Zimmertemperatur, eine Reaction, die ja auch für die γ-Pyronverbindungen so charakteristisch ist:



Alle diese theoretischen Ueberlegungen werden durch den nun folgenden experimentellen Theil bestätigt. Die nahen Beziehungen, welche unzweifelhaft zwischen dem (6)-Aethoxyl-α-pyron-(3, 5)-dicarbonsäureester und der Cumalinsäure, die H. v. Pechmann[1]) als ein Condensationsproduct der Aepfelsäure gewonnen hat, so wie mit der von Hantzsch[2]) aus Acetessigester dargestellten Mesitenlactonsäure vorliegen müssen, wie ein Blick auf die betreffenden Constitutionsformeln zeigt:



Aethoxyl-α-pyrondicarbonsäureester — Cumalinsäure — Mesitenlactoncarbonsäure

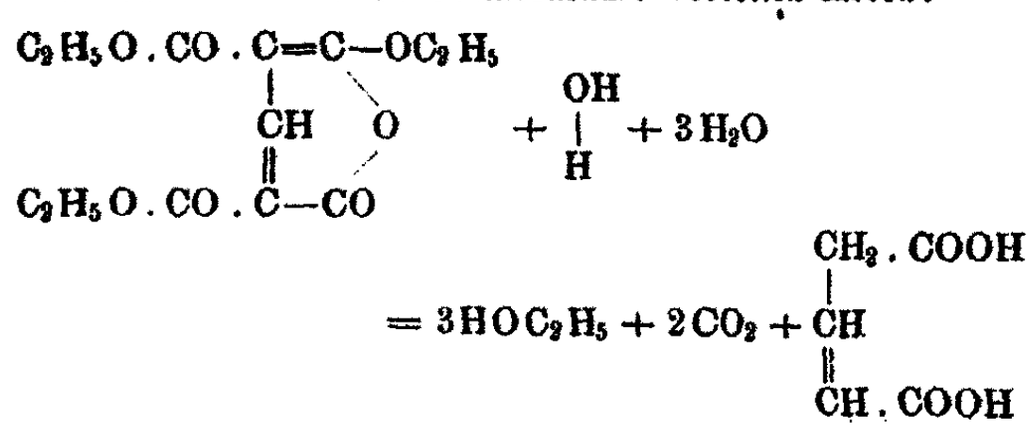
werden wir zu erörtern Gelegenheit nehmen, nachdem wir unsere Untersuchungen zum völligen Abschluss gebracht haben.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 936.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 222, 9.

Verseifung des (6)-Aethoxyl-α-pyron-(3, 5)-dicarbonsäure-esters durch Salzsäure.

Ein Körper der oben angenommenen Constitution musste beim Kochen mit Salzsäure sich zu Glutaconsäure verseifen lassen:



Es wurden 1.5 g Substanz mit 20 g Wasser und 15 g concentrirter Salzsäure am Rückflusskühler gekocht, bis die reichliche Kohlensäureentwicklung aufgehört hatte. Nach dem Concentriren auf dem Wasserbade und Filtriren der Lösung durch ein feuchtes Filter extrahirten wir mit Aether und erhielten eine weisse krystallinische Säure, die durch ihren Schmelzpunkt (130°) und durch die Analyse als Glutaconsäure erkannt wurde:

0.1235 g Säure gaben 0.2083 g Kohlensäure und 0.0550 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_6O_4$
C	45.99	46.15 pCt.
H	4.94	4.61 »

Auch bei mehrstündigem Kochen des Aethoxyl-α-pyrondicarbonsäureesters mit einer genügenden Menge wässriger Kalilauge findet vollständige Verseifung statt. Es scheiden sich anfangs gelbe Flocken ab, die sich aber beim Erwärmen bald auflösen. Nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure und mehrmaligem Ausschütteln mit Aether erhält man dann gleichfalls Glutaconsäure.

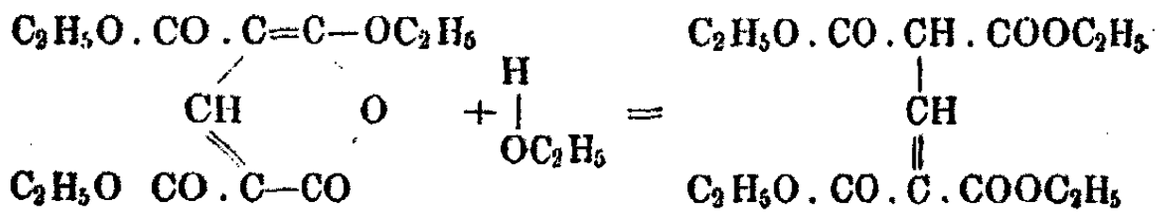
Das Resultat dieser beiden Zersetzungsweisen entspricht also thatsächlich den an die aufgestellte Formel geknüpften Erwartungen. Noch deutlicheren Aufschluss über die Natur der Verbindung geben die nachstehenden, durch ihren leichten und glatten Verlauf wirklich überraschenden Reactionen.

Verhalten des (6)-Aethoxyl-α-pyron-(3, 5)-dicarbonsäureesters gegen Alkohole.

Uebergiesst man den festen Ester mit absolutem Aethylalkohol, so findet scheinbar keine Lösung in der Kälte statt, lässt man jedoch nun längere Zeit stehen, so löst sich allmählich alles auf (in etwa 24 Stunden); und bringt man die Flüssigkeit ins Vacuum über Schwefelsäure, so erhält man ein farbloses Oel, welches bald constantes Ge-

wicht annimmt. Die Gewichtszunahme entspricht genau einem Molekül Alkohol. Die nähere Untersuchung des Oeles ergab, dass sich Dicarboxylglutaconsäureester zurückgebildet hatte. Es zeigte alle Reactionen dieses Esters: gab mit Natronlauge den gelben Natriumdicarboxylglutaconsäureester, mit Kupfersulfat die entsprechende gelbe Kupferverbindung, mit Eisenchlorid Blaufärbung etc. Durch Erhitzen im Vacuum wurde es wieder unter genau denselben Erscheinungen, wie der genannte Ester, in den bei 94° schmelzenden Aethoxyl-α-pyrondicarbonsäureester übergeführt.

Die Lösung in Aethylalkohol ist also unter Aufspaltung des Ringes nach folgendem Schema erfolgt:



Dieser quantitativ und schon bei Zimmertemperatur verlaufende Process der Aufspaltung des Esters ist in hohem Grade bemerkenswerth und spricht unzweifelhaft für das Vorliegen eines δ-Lactons.

Es schien uns nun interessant zu untersuchen, ob das Pyronderivat auch anderen Alkoholen gegenüber dasselbe Verhalten zeigen würde. Es wurde daher noch auf seine Additionsfähigkeit gegen *n*-Propyl- und *n*-Butylalkohol geprüft.

Addition des *n*-Propylalkohols. Das Verfahren war das gleiche, wie oben geschildert. Die Gewichtszunahme entsprach auch hier genau der Aufnahme von 1 Molekül Propylalkohol. Das farblose Oel musste seiner Entstehung nach:

Dicarboxylglutaconsäuremonopropyltriäthylester

$$C_2H_5O.CO.\dot{C}H.COOC_2H_5$$
$$\ddot{C}H$$
$$C_2H_5O.CO.\ddot{C}.COOC_3H_7$$

sein.

Die Analyse bestätigte in der That diese Zusammensetzung:

0.1372 g Substanz gaben 0.2797 g Kohlensäure und 0.0882 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{24}O_8$
C	55.59	55.81 pCt.
H	7.14	6.97 »

Der Ester zeigt im übrigen ganz die Reactionen des Dicarboxylglutaconsäureesters, wie auch nicht anders zu erwarten war.

Um zu erfahren, wie sich dieser Ester beim Erhitzen im Vacuum verhalten würde, ob dabei Propyl- oder Aethylalkohol abgespalten würde, eine Frage, die sich bei der aufgestellten Constitution der

Verbindung nicht im Voraus beantworten liess, stellten wir einen dahin zielenden Versuch an. Es wurden auch hier ganz ähnliche Erscheinungen wahrgenommen, wie beim Dicarboxylglutaconsäureester. Der als Rückstand erhaltene feste Körper zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Ligroïn den Schmelzpunkt 90°, so dass also wahrscheinlich das ursprüngliche Product $C_{13}H_{16}O_7$ zurückgebildet worden ist und sich Propylalkohol und nicht Aethylalkohol abgespalten hatte. Zu einer weiteren Reinigung und zur Analyse war die Substanzmenge leider zu gering.

Durch einen Reductionsversuch in saurer Lösung gelang es uns, als ferneren Beweis für die angegebene Constitution, die ungesättigte Verbindung in den entsprechenden Ester der Dicarboxylglutarsäure überzuführen und durch dessen Verseifung Glutarsäure zu gewinnen:

$$\begin{array}{l} CH<\begin{smallmatrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{smallmatrix} \\ | \\ CH \\ \| \\ C<\begin{smallmatrix}COOC_3H_7\\COOC_2H_5\end{smallmatrix} \end{array} + H_2 = \begin{array}{l} CH<\begin{smallmatrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{smallmatrix} \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH<\begin{smallmatrix}COOC_3H_7\\COOC_2H_5\end{smallmatrix} \end{array}$$

Zu diesem Zwecke wurden 8 g des ungesättigten Esters aus $C_{13}H_{16}O_7$ und Propylalkohol in 400 g Eisessig gelöst und unter Erwärmen auf dem Wasserbade allmählich 30 g gereinigter Zinkstaub eingetragen. Nach etwa sechsstündigem Erhitzen filtrirten wir von dem Zinkschlamm ab und schüttelten das auf Zusatz von viel Wasser sich abscheidende Oel mit Aether aus. Als wir den nach dem Verdunsten des Aethers hinterbliebenen Rohester im Vacuum (bei 15 mm Druck) fractionirten, ging die ganze Menge zwischen 195 und 202° vollkommen farblos und ohne jede Zersetzung über.

Die Analyse des destillirten Esters stimmte auf die Zusammensetzung des

Dicarboxylglutarsäuremonopropyltriäthylesters.

I. 0.1418 g Substanz gaben 0.2900 g Kohlensäure und 0.0940 g Wasser.
II. 0.1458 g Substanz gaben 0.2970 g Kohlensäure und 0.1008 g Wasser.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{16}H_{26}O_8$
C	55.77	55.55	55.49 pCt.
H	7.36	7.68	7.51 »

Als der Ester durch Kochen mit Schwefelsäure bis zur Beendigung der Kohlensäureentwicklung verseift wurde, konnte aus der Flüssigkeit eine Säure erhalten werden, welche alle Eigenschaften der Glutarsäure zeigte (so z. B. das beim Erhitzen der Lösung krystallinisch ausfallende Zinksalz gab).

Auch diese Ergebnisse vereinigen sich auf das beste mit den angegebenen Constitutionsformeln.

Addition von *n*-Butylalkohol zu Aethoxyl-*α*-pyrondicarbonsäureester.

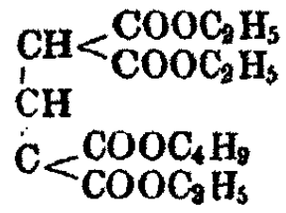
Dieser Vorgang vollzieht sich gleich glatt und leicht wie bei Anwendung von Aethyl- und Propylalkohol. Suspendirt man das feste Product $C_{13}H_{16}O_7$ in etwa der gleichen Gewichtsmenge *n*-Butylalkohol, so tritt nach 24stündigem Stehen bei Zimmertemperatur vollständige Lösung ein. Um den überschüssigen Butylalkohol zu entfernen, versetzt man mit Wasser und wäscht das Oel mehrmals damit aus. Nach dem Trocknen im Vacuum bis zu constantem Gewicht zeigte die erhaltene Menge des Esters die Aufnahme eines Moleküles Butylalkohol an. Die Ergebnisse der Verbrennungsanalyse bestätigten die Formel $C_{17}H_{26}O_8$.

I. 0.1458 g Substanz gaben 0.3065 g Kohlensäure und 0.0983 g Wasser.

II. 0.1370 g Substanz gaben 0.2866 g Kohlensäure und 0.0911 g Wasser.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{17}H_{26}O_8$
C	57.32	57.05	56.98 pCt.
H	7.49	7.38	7.26 »

Dieser Dicarboxylglutaconsäuremonobutyltriäthylester:



ist ebenfalls ein Oel, das in allen Beziehungen dem Dicarboxylglutaconsäureester sehr ähnelt, so giebt es mit Alkalien intensive Gelbfärbung, mit Kupfersulfat eine Kupferverbindung, mit Eisenchlorid wird die alkoholische Mischung dunkelblau u. s. w.

Verhalten des Aethoxyl-*α*-pyrondicarbonsäureesters gegen Wasser.

Während der Dicarboxylglutaconsäureester, wie wir uns durch einen Versuch überzeugten, durch Wasser bei Zimmertemperatur monatelang unverändert bleibt, zeigt das *α*-Pyronderivat ein Verhalten, welches vollkommen dem gegen Alkohole analog ist.

Uebergiesst man 10 g desselben in einem Cylindergläschen, das mittelst eines durchbohrten Korkes und eines Schlauches mit einer Vorlage verbunden ist, in der sich Barytwasser befindet, mit 100 ccm Wasser und schüttelt gut durch, so schwimmt das feste Product als feiner Schaum obenauf, ohne dass eine bemerkbare Einwirkung stattfindet. Nach etwa 24 Stunden jedoch beginnt die Masse sich zusammenzuballen, und gleichzeitig bemerkt man eine langsame, aber stetige Kohlensäureentwicklung. Lässt man nun 3—4 Wochen unter

öfterem Umschütteln stehen, so hört das Entweichen der Kohlensäure zuletzt ganz auf, und es hat sich der feste Körper in ein wasserhelles, auf dem Boden des Gefässes lagerndes Oel umgewandelt. Man trennt im Scheidetrichter von der wässrigen Schicht und trocknet im Vacuum über Schwefelsäure. Die Analyse dieses Oeles bewies, dass ihm die Formel $C_{12}H_{18}O_6$ zukomme, dass es also entstanden nach der Gleichung:

$$C_{13}H_{16}O_7 + H_2O = CO_2 + C_{12}H_{18}O_6,$$

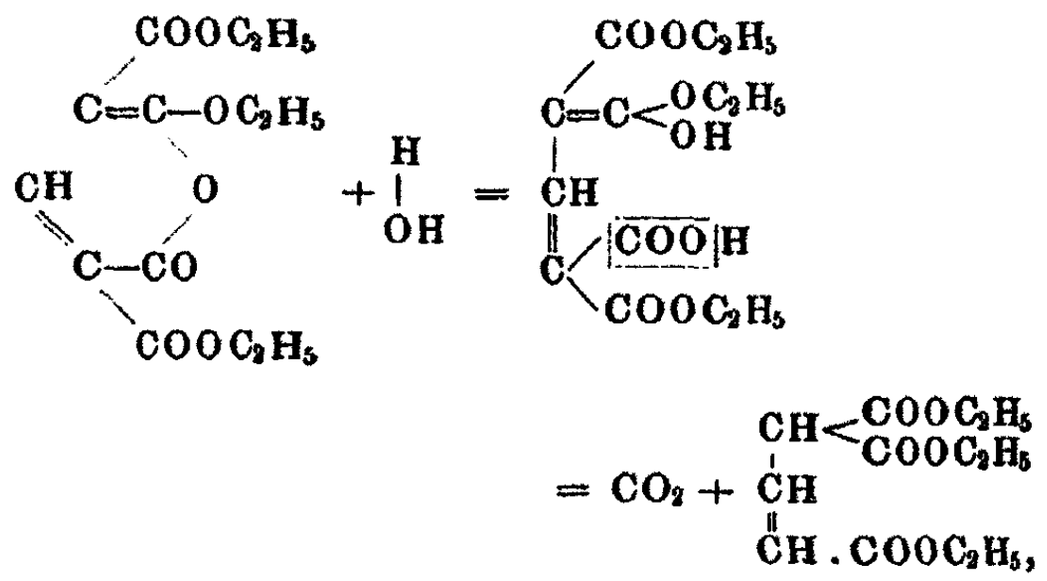
wofür auch die Ausbeute 8.8 g (statt theoretisch 9.08 g) stimmte.

Die Analyse ergab:

0.1400 g Substanz gaben 0.2859 g Kohlensäure und 0.0897 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{18}O_6$
C	55.64	55.81 pCt.
H	7.11	6.97 »

Die Bildung dieses Körpers ist nach den schon gemachten Erfahrungen leicht verständlich:



es findet daher zunächst auch die Addition von 1 Molekül Wasser statt, aber die so entstehende Estersäure spaltet dann sofort 1 Molekül Kohlensäure ab.

Der erhaltene Ester, dem eine andere Formel nicht wohl zukommen kann, muss mit dem von Conrad und Guthzeit[1]) beschriebenen Isaconitsäureester identisch sein. Eine genaue Vergleichung der Eigenschaften dieser beiden Ester war uns leider nicht möglich, da von dem früheren Präparat keine dazu ausreichende Menge mehr vorhanden war. In Uebereinstimmung mit der Angabe (loc. cit.) seiner Destillirbarkeit bei 248° siedete der vorliegende Ester im luft-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 222, 255.

verdünnten Raume (bei 15 mm Druck) ohne jede Zersetzung, wie auch die Analyse des Destillates bestätigte, bei 170—171°:

0.1433 g Substanz gaben 0.2922 g Kohlensäure und 0.0915 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_8O_6$
C	55.61	55.81 pCt.
H	7.09	6.97 »

Der Isaconitsäure- oder Monocarboxylglutaconsäureäthylester zeigt in Folge des noch vorhandenen Methinwasserstoffatoms der Malonestergruppe Eigenschaften, welche denen des Dicarboxylglutaconsäureesters ähnlich sind: mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung prachtvolle Blaufärbung, mit Alkalien Gelbfärbung, jedoch konnte die Abscheidung einer festen Natriumverbindung durch Aether nicht bewirkt werden; mit Kupferacetat gab er eine gelbbraun gefärbte, in Benzol lösliche Verbindung.

Eine weitere, noch einfachere Bildungsweise dieses Esters fanden wir beim Studium des

Verhaltens vom α-Pyronderivat gegen kalte verdünnte Natronlauge,

wodurch ebenfalls das Vorhandensein der Lactonbindung mit aller Deutlichkeit gekennzeichnet wird. Es wurden 10 g des festen Products $C_{13}H_{16}O_7$ mit einer kalten Lösung von 3 g Natriumhydrat in 130 ccm Wasser geschüttelt. Nach etwa 5 Minuten hatte sich alles zu einer stark gelb gefärbten Flüssigkeit gelöst. Es wurde nun sofort mit Salzsäure übersättigt, wobei starke Kohlensäureentwickelung und Verschwinden der Gelbfärbung auftrat und sich bald ein farbloses Oel abschied, das mit Aether extrahirt, nach dem Verdunsten des letzteren getrocknet und im luftverdünnten Raum (unter 15 mm Druck) destillirt vollkommen unzersetzt von 178—179° überging. Die Analyse des farblosen Destillates lieferte Zahlen, die genau auf den im vorigen Abschnitt beschriebenen Isaconitsäureester stimmten:

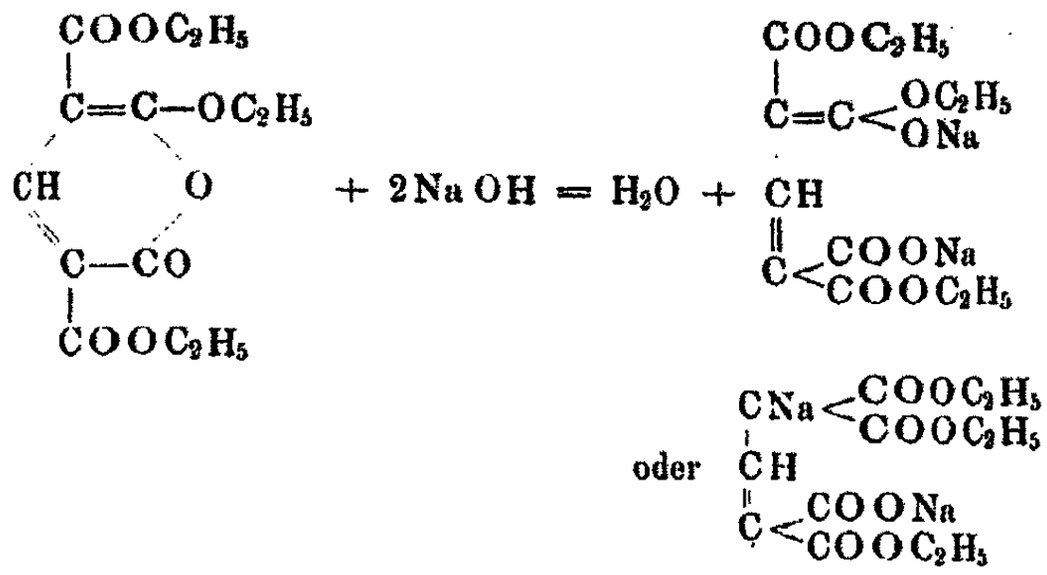
I. 0.1330 g Substanz gaben 0.2713 g Kohlensäure und 0.0828 g Wasser.

II. 0.1473 g Substanz gaben 0.3025 g Kohlensäure und 0.0904 g Wasser.

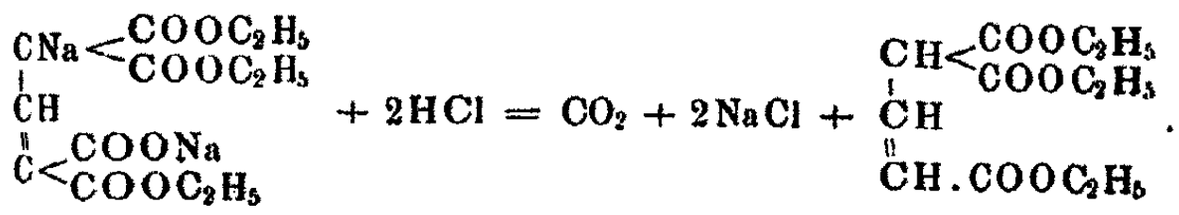
	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{12}H_{18}O_6$
C	55.63	56.00	55.81 pCt.
H	6.91	6.82	6.97 »

Auch die übrigen für den Isaconitsäureester oben angeführten Eigenschaften zeigten vollkommene Uebereinstimmung mit einander, so dass an der Identität beider Ester nicht zu zweifeln ist. Die Einwirkung der verdünnten Natronlauge auf den Aethoxyl-α-pyrondicarbon-

säureester lässt sich ungezwungen durch folgende Gleichungen versinnbildlichen:



Beim Ansäuern der gelben Lösung hat man dann:



Einwirkung von verdünntem wässrigem Ammoniak auf Aethoxyl-α-pyrondicarbonsäureester.

Eine willkommene Bestätigung für die Richtigkeit der Constitutionsformel, welcher wir dem Product $C_{13}H_{16}O_7$ auf Grund der bisher studirten Versuche beilegen zu dürfen glaubten, fanden wir in seinem Verhalten gegenüber wässrigem Ammoniak. Es spricht der äusserst glatte Verlauf der schon bei Zimmertemperatur sich vollziehenden Reaction, welche zu einem Pyridinderivat führt, mit voller Deutlichkeit für die pyronartige Natur des Esters und lässt seine nahe Verwandschaft zur Cumalinsäure von v. Pechmann[1]), sowie auch zu den von dem γ-Pyronkern sich ableitenden Verbindungen (wie der Chelidonsäure, Mekonsäure, dem Dimethylpyrondicarbonsäureester u. s. w.) klar hervortreten.

Der Aethoxylpyrondicarbonsäureester löst sich mit Leichtigkeit in verdünntem Ammoniak beim Schütteln zu einer gelben Flüssigkeit. Uebersättigt man dann mit Salzsäure, so fällt ein äusserst voluminöser weisser Niederschlag aus, welcher abfiltrirt und aus Aether umkrystallisirt in sehr feinen verfilzten Nädelchen erhalten wird. Die Ausbeute ist eine sehr befriedigende: aus 10 g Ausgangsmaterial wurden

[1]) Diese Berichte XVII, 2385.

8.2 g der neuen Verbindung erhalten. Dieselbe schmilzt bei 155° und entwickelt höher erhitzt Gasbläschen. Die Analyse stimmte auf die Zusammensetzung $C_{11}H_{13}O_6N$.

I. 0.1842 g Substanz gaben 0.3485 g Kohlensäure und 0.0871 g Wasser.

II. 0.1879 g Substanz gaben 0.3580 g Kohlensäure und 0.0890 g Wasser.

III. 0.2505 g Substanz gaben 12.6 ccm Stickstoff bei 16° und 761 mm Barometerstand.

	Gefunden I.	II.	III.	Berechnet für $C_{11}H_{13}O_6N$
C	51.59	51.95	—	51.76 pCt.
H	5.25	5.26	—	5.09 »
N	—	—	5.49	5.49 »

Nach diesem Resultate findet der Verlauf der Reaction seinen einfachsten Ausdruck in der Gleichung:

$$C_{13}H_{16}O_7 + NH_3 = C_2H_6O + C_{11}H_{13}O_6N.$$

Ziehen wir nun zur Beurtheilung der Constitution der neu entstandenen Verbindung ihre Eigenschaften näher in Betracht, so ist noch folgendes dem oben darüber Gesagten zuzufügen. Sie löst sich sehr wenig in kaltem Wasser, Benzol und Chloroform, dagegen leicht in Aether, Alkohol und in siedendem Wasser mit schwach saurer Reaction. Die wässrige Lösung wird durch einen Tropfen Eisenchlorid blutroth gefärbt. Von Alkalien, auch von Sodalösung, wird sie schon in der Kälte leicht aufgenommen und beim Ansäuern wieder unverändert abgeschieden. Wird sie dagegen mit überschüssigem Alkali gekocht, so fällt beim Ansäuern eine Säure mit anderen Eigenschaften aus. Gegen Salzsäure verhält sie sich wie gegen Wasser, man kann sie daraus umkrystallisiren.

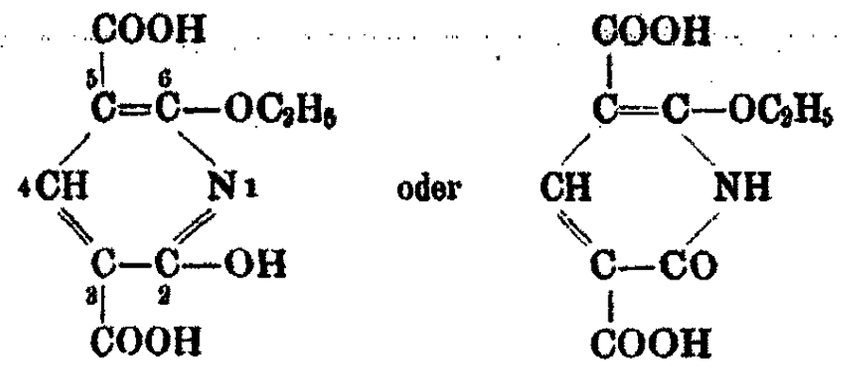
Eine Probe, mit Zinkstaub erhitzt, lässt deutlich den charakteristischen Pyridingeruch wahrnehmen. Die wässrige Lösung des neutralen Ammonsalzes giebt weisse Niederschläge mit Chlorbaryum, Chlorcalcium, Quecksilberchlorid, Silbernitrat, Zink- und Bleiacetat; Kupferacetat erzeugt eine hellgrüne Fällung; mit einer Spur Eisenchlorid entsteht eine bluthrothe Färbung, bei genügendem Zusatz ein braunrother Niederschlag.

Aus dem gesammten chemischen Verhalten geht unzweifelhaft das Vorliegen eines Pyridinderivates hervor, auch beweisen die Eigenschaften, dass eine Säure vorliegt.

So stehen wir nicht an, den Körper $C_{11}H_{13}O_6N$ als:

(6)-Aethoxyl-α-pyridon-(3, 5)-dicarbonesteraäure

zu bezeichnen und geben der durch Verseifung aus ihr entstehenden, unten näher beschriebenen Dicarbonsäure folgende Constitutionsformel:



wobei wir es vorläufig unentschieden lassen, wo in der Estersäure die Carboxäthylgruppe ihre Stellung hat, da der Mechanismus der Reaction zwischen Ammoniak und dem α-Pyronderivat verschiedene Deutungen zulässt.

(6)-Aethoxyl-α-pyridon-(3, 5)-dicarbonsäure

oder Aethoxyloxydinicotinsäure, $C_5HN<\begin{matrix}OH & (2)\\ OC_2H_5 & (6)\\ COOH & (3)\\ COOH & (5)\end{matrix}$

Wird die Lösung der Estersäure in concentrirter überschüssiger Natronlauge gekocht, so erhält man bei Salzsäurezusatz einen voluminösen Niederschlag, der aus heissem Wasser umkrystallisirt feine Nädelchen bildet und bei 179° unter starker Kohlensäureentwicklung schmilzt. Die Analysen der bei 100—110° getrockneten Säure lieferten stimmende Werthe für die Zusammensetzung $C_9H_9O_6N$:

I. 0.1581 g Substanz gaben 0.2768 g Kohlensäure und 0.0595 g Wasser.
II. 0.1458 g Substanz gaben 0.2539 g Kohlensäure und 0.0530 g Wasser.
III. 0.1589 g Substanz gaben 12.9 ccm Stickstoff bei 17° und 768 mm Barometerstand.

	Gefunden I.	II.	III.	Berechnet für $C_9H_9O_6N$
C	47.75	47.43	—	47.57 pCt.
H	4.18	4.03	—	3.96 »
N	—	—	5.84	6.16 »

Die Säure hält im exsiccatortrocknen Zustande noch Wasser zurück und zwar anscheinend 1 Molekül. Eine Analyse der nicht bei 110° getrockneten Substanz hatte ergeben:

0.1630 g Substanz gaben 0.2671 g Kohlensäure und 0.0653 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_9O_6N + H_2O$
C	44.66	44.08 pCt.
H	4.42	4.49 »

Das neutrale, leicht lösliche Ammonsalz der Säure gab mit Chlorbaryum und Chlorcalcium — zum Unterschied von der Estersäure — keine Niederschläge; in Uebereinstimmung mit ihr wurden Fällungen erhalten mit Silbernitrat, Quecksilberchlorid, Zinkacetat, Eisenchlorid (mit Spuren ebenfalls blutrothe Färbung) u. s. w.

Es wird nun unsere nächste Aufgabe sein, noch weitere, eingehende, experimentelle Untersuchungen zur Charakterisirung der Estersäure und der Dicarbonsäure anzustellen. Das Studium dieser Orthoäthoxyl-α-pyridonverbindungen bietet an und für sich schon ein besonderes Interesse, da es zur Erweiterung der Kenntniss der noch wenig bekannten Klasse der Dioxypyridine einigen Beitrag zu liefern verspricht.

Ferner hoffen wir durch Einwirkungsversuche mit primären Basen, namentlich Anilin und Methylamin, auf den Aethoxyl-α-pyrondicarbonsäureester und durch die mögliche Aussicht, hier die ersten Reactionsproducte isoliren zu können, einen näheren Aufschluss — wie das z. B. auch v. Pechmann[1]) bei der Cumalinsäure gelungen ist — über die Art und Weise des Condensationsvorganges mit Ammoniak zu erlangen.

Ausserdem gedenken wir auch das Studium der alkylsubstituirten Dicarboxylglutaconsäureester[2]) wieder aufzunehmen und besonders das Verhalten der Substitutionsproducte in der Wärme zu prüfen.

Leipzig. I. chemisches Universitätslaboratorium.

---

279. E. Paternò: Ueber die durch die Alkohole hervorgebrachte moleculare Erniedrigung im Gefrierpunkt des Benzols.

(Eingegangen am 8. Mai.)

In einer früheren Mittheilung[3]) habe ich gezeigt, dass die Regel von Raoult, welche aussagt, dass die die Hydroxylgruppe enthaltenden organischen Verbindungen, wie Phenole, Alkohole, Säuren, im Gefrierpunkte des Benzols eine moleculare Erniedrigung halb so gross, als die normale, hervorbringen, sich nicht auf die Substitutionsproducte des Phenols und auf seine Homologen erstreckt. Ich veröffentliche jetzt die Zusammenfassung der mit den Alkoholen erhaltenen Resultate. Raoult[4]) hatte für die moleculare Erniedrigung im Benzol die folgenden Zahlen erhalten:

Methylalkohol	25.2
Aethylalkohol	28.2
Butylalkohol	43.2
Amylalkohol	39.7

---

[1]) Diese Berichte XVII, 2396. [2]) Ann. Chem. Pharm. 222, 258.
[3]) Diese Berichte XXI, 3178.
[4]) Ann. de Chim. et de Phys. 6me série t. II, p. 76.

Meine Untersuchung hat sich auf die folgenden Verbindungen erstreckt: Aethylalkohol, Chlorhydrin des Glycols oder Monochloräthylalkohol, Isopropylalkohol, Dichlorhydrin oder Dichlorpropylalkohol und Epichlorhydrin; ferner Isobutylalkohol, Trimethylcarbinol, Caprylalkohol, Cetylalkohol und endlich Benzylalkohol.

Zahlreich sind die angestellten Versuche, doch will ich mich hier darauf beschränken, die hauptsächlichsten Resultate anzuführen, die sich folgendermaassen zusammenfassen lassen:

	Substanz in 100 Th. Benzol	Gefrierpunktserniedrigung	Moleculare Erniedrigung
Aethylalkohol	1.2—16.4	1.03°—3.41°	36.9— 9.5
Monochlorhydrin	1.3— 6.6	0.80°—2.62°	48.2—31.7
Isopropylalkohol	0.9— 7.9	0.74°—2.47°	45.9—18.6
Dichlorhydrin	2.1—10.5	0.82°—3.04°	49.3—37.1
Epichlorhydrin	1.9— 8.0	1.07°—4.11°	51.0—47.3
Isobutylalkohol	1.3—10.1	0.73°—2.75°	42.1—20.0
Trimethylcarbinol	0.4— 9.8	0.25°—2.7°	48.1—20.0
Caprylalkohol	1.5—25.2	0.54°—3.97°	46.2—20.4
Cetylalkohol	1.3— 2.3	0.28°—0.43°	51 —44
Benzylalkohol	0.9—17.1	0.38°—3.75°	45.2—22.8

Aus diesen Versuchen kann man nach meiner Ansicht folgern, dass die Raoult'sche Regel für die Alkohole überhaupt nicht besteht, dass vielmehr die Alkohole für verdünnte Benzollösungen entweder normale oder sehr angenähert normale Erniedrigung bewirken; indessen folgen die Alkohole mit dem Wachsen der Concentration auch in relativ wenig ausgedehnten Temperaturgrenzen nicht mehr dem Fundamentalgesetz der Proportionalität zwischen der Erniedrigung des Gefrierpunktes des Benzols und der Quantität der gelösten Substanz; es ist wahr, dass sich der Erniedrigungscoëfficient stets mit Aenderung der Concentration ändert, aber es genügt beispielsweise daran zu erinnern, dass sich der Erniedrigungscoefficient im Wasser für den Methylalkohol und die Weinsäure für Lösungen constant erhält, welche 2.93—9.22 der ersten Substanz und 5.26—16.63 der zweiten enthalten, und dass die moleculare Erniedrigung für das Epichlorhydrin, das kein Alkohol ist, selbst im Benzol von 51—47 für Aenderungen in der Concentration wechselt, welche beim Isopropylalkohol ein Fallen der molecularen Erniedrigung von etwa 46 auf 18 bewirken. Es genügt also diese und analoge Thatsachen in Betracht zu ziehen, um zu bemerken, dass die schnelle Verminderung des

Erniedrigungscoëfficienten im Falle der Alkohole in Benzol eine Ursache haben muss, die man nicht dem allgemeinen Gang des Raoult-schen Gesetzes beimessen kann, und es verdient hervorgehoben zu werden, dass die Variation so bedeutend ist, dass der Gang der Erscheinung auch keine merkbare Aenderung wird erleiden können, wenn man die Rechnung nach Arrhenius anstellt. Die Resultate, zu denen ich gelangt bin, sind wesentlich verschieden von denjenigen Raoult's und ich kann die Thatsache, dass Raoult für den molecularen Erniedrigungscoëfficienten der Alkohole in Benzol Zahlen, die sich der Hälfte des normalen nähern, gefunden hat, nur durch die Annahme erklären, dass er seine Versuche nicht mit Lösungen verschiedener Concentration wiederholt, und dass es der Zufall gefügt hat, dass er gerade Lösungen, die zu solchen Resultaten führten, untersuchte.

Im Uebrigen habe ich in dieser kurzen Notiz nur auf die hauptsächlichsten der von mir erhaltenen Resultate hingewiesen, und ich glaube ihnen keine weiteren Betrachtungen anschliessen zu sollen, da ich in nicht allzu langer Frist eine eingehende Abhandlung folgen zu lassen gedenke, in welcher ich mit allen Einzelheiten die von mir angestellten Versuche mit den Phenolen, den Alkoholen, den Säuren und einigen Basen (Pyridin, Anilin, Toluidin, Coniin) beschreiben werde. Vorläufig will ich nur anführen, dass man mit grosser Wahrscheinlichkeit behaupten kann, dass, wenn man beim Studium des Raoult'schen Gesetzes Substanzen von anormalem Verhalten gefunden hat, diese Anormalität durchaus nicht in dem von Raoult angegebenen Sinne verläuft, dass für jedes Lösungsmittel zwei Erniedrigungscoëfficienten, von denen der eine etwa die Hälfte des andern beträgt, bestehen, sondern dass die Anormalität auf einer Entfernung vom Gesetze beruht, und ich habe Gründe anzunehmen, dass man in vielen Fällen, in denen man beim Arbeiten mit Lösungen verschiedener Concentration Anomalien beobachtet (wo diese nicht derartig sind, dass sie zur Aenderung der angenommenen Molecargewichte führen) im Erniedrigungscoëfficienten Variationen derselben Ordnung finden wird, wie sie von mir für die Alkohole im Benzol gefunden worden sind. — Und in der That hat man auch für das Phenol, dessen moleculare Erniedrigung von Raoult gleich 32.4 (offenbar für wenig concentrirte Lösungen) gefunden worden war, im Erniedrigungscoëfficienten eine grosse Veränderlichkeit und die moleculare Erniedrigung im Benzol für Lösungen, die 2.4—13 pCt. Carbolsäure enthalten, fällt von 27 bis auf etwa 18; ähnlich verhält sich Parakresol, dass in verdünnten Lösungen annähernd normale Zahlen liefert, mit einer Lösung von 9.7 pCt. aber eine moleculare Erniedrigung von etwa 29 giebt. Eine einzige wohl bestätigte Thatsache ist mit dieser meiner Annahme im Widerspruch, und diese bezieht sich

auf das Pyrrol[1]), das, während es analog dem Phenol in Benzol eine anormale moleculare Erniedrigung giebt, dann die andere Anomalie darbietet, moleculare Erniedrigungen zu liefern, die relativ sehr wenig für beträchtliche Veränderungen in der Concentration der Lösungen in Benzol variiren.

Palermo, im Mai 1889.

---

280. Robert Behrend: Ueber Alkylderivate des Hydroxylamins. III.

(Eingegangen am 12. Juni.)

Vor Kurzem habe ich in einer gemeinschaftlich mit Hrn. Karl Leuchs veröffentlichten Mittheilung[2]) die Ansicht ausgesprochen, dass dem Benzylisobenzaldoxim Beckmann's die Formel

$$C_7H_7-\underset{\underset{O}{\diagdown\diagup}}{N-CH}-C_6H_5$$

zuzuertheilen sei. Eine neuerdings aufgefundene Bildungsweise der Verbindung dürfte dieser Ansicht eine weitere Stütze gewähren. Gelegentlich gewisser Versuche, bei welchen β-Dibenzylhydroxylamin bei Gegenwart von Benzylchlorid in alkalischer Lösung längere Zeit erhitzt wurde, konnte stets das Auftreten von Tribenzylamin, andererseits aber auch geringer Mengen von Benzylisobenzaldoxim beobachtet werden. Diese Thatsache liess die Vermuthung aufkommen, dass ein Theil des Dibenzylhydroxylamins auf einen weiteren Antheil oxydirend einwirken, dass sich der durch die folgende Gleichung veranschaulichte Vorgang abspielen möge:

$$(C_7H_7)_2NOH + C_7H_7\underset{\underset{OH}{|}}{N}.CH_2.C_6H_5$$
$$= (C_7H_7)_2NH + C_7H_7\underset{\underset{O}{\diagdown\diagup}}{N-CH}.C_6H_5 + H_2O.$$

---

[1]) Magnanini, Gazz. chim. XIX, 141 und Zeitschr. f. phys. Chem. III, 347.
[2]) Diese Berichte XXII, 617.

Es zeigte sich nun, dass in der That Dibenzylhydroxylamin durch Oxydationsmittel glatt in Benzylisobenzaldoxim übergeführt werden kann. Man verfährt am besten folgendermaassen:

Eine ätherische Lösung von Dibenzylhydroxylamin wird mit einer wässerigen alkalischen Lösung von Ferridcyankalium einige Zeit tüchtig durchgeschüttelt. Es ist für den schnellen Verlauf der Oxydation vortheilhaft einen Ueberschuss von Ferridcyankalium zu verwenden. Eine weitergehende Oxydation findet selbst dann nicht statt, wenn man das Doppelte der berechneten Menge nimmt. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung hinterbleibt das Benzylisobenzaldoxim in der berechneten Menge und in nahezu reinem Zustande. Der Schmelzpunkt liegt bei 79—80° und wird durch einmaliges Umkrystallisiren aus Petroleumäther auf 82° gebracht.

	Ber. für $C_{14}H_{13}NO$	Gefunden
C	79.59	79.26 pCt.
H	6.17	6.37 »
N	6.65	6.78 »

Es soll nun versucht werden, ob sich die Methode allgemein verwerthen lässt, um aus den leicht darstellbaren β-Dialkylhydroxylaminen Alkylderivate der Isooxime zu gewinnen. Da sich das Benzylisobenzaldoxim, wie Beckmann gezeigt hat, leicht in Benzaldehyd und β-Benzylhydroxylamin zerlegen lässt, so bietet sich damit auch die Aussicht auf eine bequeme Darstellungsmethode für die sonst schwer zugänglichen β-Monoalkylhydroxylamine. Weiterhin sollen auch die übrigen Alkylderivate des Hydroxylamins auf ihr Verhalten gegen Oxydationsmittel geprüft werden, zunächst nach Vereinbarung mit Hrn. Dr. Beckmann das β-Benzylhydroxylamin.

Leipzig, den 7. Juni 1889.

I. Chemisches Laboratorium der Universität.

281. Otto Pettersson: Methode zur volumetrischen Bestimmung der im Wasser gelösten Gase.

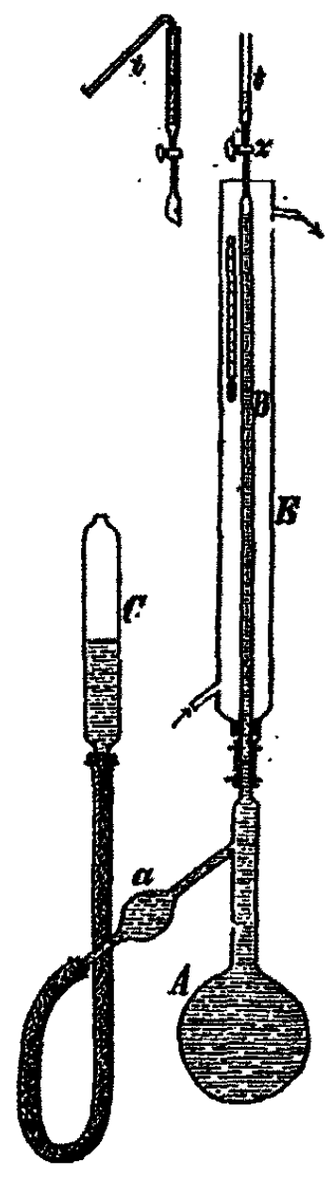
(Eingegangen am 24. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

a) Generelle Methode.

In einem Apparat von der hier abgebildeten Form (Fig. 1) wird frisch geschöpftes Wasser (Quellen-, Brunnen-, Fluss- oder Meerwasser) unter Zusatz von 10 ccm verdünnter Schwefelsäure 30 Minuten gekocht, wobei die von dem Wasser gelösten Gase sich oben in dem Messrohr *B* ansammeln. Nachher leitet man einen raschen Strom Kühlwasser von der Wasserleitung oder von irgend einem Reservoir durch

das Mantelrohr E, hebt das Gefäss C, bis das Niveau des Wassers in B und C gleich hoch steht, und liest das Gesammtvolum der Gase N, O, CO_2 und eventuell CH_4 ab. Aus diesem Gasgemenge absorbirt man zuerst die Kohlensäure durch Natronlauge, welche man aus dem Trichterrohr t in das Messrohr einfliessen lässt (ganz wie in der Bürette von Bunte), und nachher den Sauerstoff durch alkalische Pyrogallussäurelösung. Der nicht absorbirbare Rest ist Stickstoff. Auf Sumpfgas ist nur dann Rücksicht zu nehmen, wenn der Stickstoffgehalt grösser gefunden wurde, als dem Absorptionsvermögen des Wassers bei der betreffenden Temperatur (siehe die folgende Abhandlung) entspricht. In diesem Falle füllt man die Trichterröhre mit Wasser, schiebt den nebenbei abgebildeten kleinen Apparat i vorsichtig hinein und führt das Gasvolum unter die Glocke des gasanalytischen Apparates [1]) ein, wonach es unter Zusatz von Sauerstoff (und eventuell auch Wasserstoff) in gewöhnlicher Weise analysirt wird.

Fig. 1.



Das Auskochen und Absorbiren der Gase ist eine leichte und einfache Operation. Das Messrohr B fasst etwa 48 ccm. Den Kolben A nimmt man von verschiedener Grösse, je nachdem man ein sehr kohlensäurereiches Quellwasser oder gewöhnliches Brunnen- oder Seewasser zu analysiren hat. In dem ersten Fall nimmt man einen kleineren Kolben (z. B. 200 ccm), im letzteren einen grösseren (etwa 400—450 ccm). Oder man benutzt auch immer einen und denselben Kolben (von 400—450 ccm), analysirt aber darin kleinere Proben (100—200—300 ccm) von hartem Quell- oder Mineralwasser, verdünnt mit destillirtem Wasser von bekanntem Gasgehalt [2]). Hartes Quellwasser, welches einem kalkhaltigen oder eisenhaltigen Boden entspringt, enthält nämlich oft 80—100 ccm Kohlensäure pro Liter, und das Messrohr, welches man nicht zweckmässig sehr lang oder sehr weit nehmen kann, würde sich beim Auskochen von etwa 500 ccm solchen

[1]) Siehe gasanalytische Methode von O. Pettersson; Zeitschr. f. analyt. Chemie XXV, S. 479.

[2]) Derselbe wird durch Auskochen in dem Apparat besonders bestimmt.

Wassers nach einigen Minuten ganz mit Gas füllen. Auch bei Analysen von Meerwasser, welches bis auf 50 ccm Kohlensäure pro Liter halten kann, ist ein kleinerer Kolben als 450 ccm nöthig. Für gewöhnliche Fälle habe ich die folgendenden Dimensionen zweckmässig gefunden: $A = 450$ ccm, $B = 48$ ccm, $C = 250$ ccm. Messrohr und Kolben werden mittelst eines Stückes weiten Gummischlauches mit einander verbunden, so dass die Glaskanten sich berühren. Zwischen dem Ansatzrohr von A und C wird ein langer Schlauch von schwarzem Gummi eingeschaltet. Durch Umbinden mit Kupferdraht macht man alle Verbindungen luftdicht.

Man ermittelt ein für alle mal durch Einfüllen von destillirtem Wasser mittelst Pipetten und Büretten das Volum des so zusammengesetzten Apparates, wenn er mit Wasser vollständig gefüllt ist, von dem Hahn z oben an dem Messrohr bis zu der Verbindungsstelle des Reservoirs E mit dem Gummischlauch. Dieses Volum muss auf etwa $^1/_2$ ccm genau bestimmt sein.

Um den wirklichen Gasgehalt des Wassers in situ kennen zu lernen, muss man das Auskochen an Ort und Stelle oder wenigstens in der Nähe davon vornehmen [1]). Ist man überhaupt genöthigt, Wasserproben eine Strecke von der Quelle zu transportiren — was besonders wegen der Temperaturänderung möglichst zu vermeiden ist — so füllt man eine grosse Glasflasche mit gut eingeriebenem Stöpsel vollständig mit dem Wasser und stellt sie in ein grösseres mit Wasser gefülltes Holzgefäss. Man giesst das Wasser durch C in den Apparat hinein, bis es über den Hahn z des Messrohres steigt. Danach schliesst man den Hahn z, kneift den Gummischlauch gerade unterhalb C zu und schüttet das darin befindliche überschüssige Wasser aus.

Das Auskochen wird zuerst vorsichtig geleitet. Während der ersten 15—20 Minuten steigen die absorbirten Gase in kleinen Blasen moussirend in das Messrohr hinauf. Danach muss aber das Wasser etwa 10 Minuten in starkem, stossendem Kochen gehalten werden. Dabei leistet die kugelförmige Erweiterung a des Ansatzrohres, welches als Sicherheitsrohr wirkt, treffliche Dienste. Da das Wasser in B und C unaufhörlich Platz wechselt, wird schliesslich alles ausgekocht.

---

[1]) Um mit dem Apparat auch am Schiffsbord arbeiten zu können, habe ich einen Holzkasten zum Transport der Gefässe und Reagenzflaschen, des Stativs und der Spirituslampe u. s. w. machen lassen. Mittelst einer Klemmschraube wird das Stativ an einer Tischplatte festgesetzt. Ein Eimer dient als Reservoir für das Kühlwasser u. s. w. Hinsichtlich der früher bei hydrographischen Expeditionen benutzten gasanalytischen Apparate muss ich auf die Arbeiten von Jacobsen (Deutsche Nordseeexpedition), Tornö (Norwegische Expedition), Buchanan und Dittmar (Challenger-Expedition) und Hamberg (Nordenskiölds-Grönland-Expedition) hinweisen.

Bei der Volumbestimmung ist folgendes zu beachten. Sobald das Wasser im Messrohr abgekühlt wird, findet eine allmähliche Rückabsorption der Kohlensäure statt. Man eliminirt diesen Verlust aus der Rechnung dadurch, dass man 5 Minuten nach dem Eintreten des Kühlwassers in das Mantelrohr das Gasvolum abliest (welches dann die Temperatur der Umgebung angenommen haben muss) und dann wiederum nach 5 Minuten eine neue Ablesung vornimmt. Die Differenz ist als Correction für die Rückabsorption der Kohlensäure während der ersten 5 Minuten zu dem bei der ersten Ablesung erhaltenen Gesammtvolum der Gase zu addiren. Diese Correction ist verschieden je nach dem Kohlensäuregehalt (sie hat gewechselt zwischen 0.0 ccm und 0.26 ccm).

Ich habe mehrmals versucht nach der Entfernung der Kohlensäure eine ähnliche Correction für die Rückabsorption des Stickstoffes und des Sauerstoffs zu bestimmen, aber vergebens. Die Rückabsorption dieser Gase geschieht so langsam, dass sich keine merkliche Abnahme des Volums in 5 oder 10 Minuten constatiren lässt.

Die Absorption der Kohlensäure durch Natronlauge ist in 1 oder 2 Minuten beendigt (man füllt und entleert die Trichterröhre 2 Mal) aber nicht so die danach folgende Sauerstoffabsorption durch pyrogallussaures Kali, welche wenigstens 10 oder 12 Minuten dauert. Man lässt 20—25 ccm von dem Reagenz sehr langsam in das Messrohr einfliessen und beobachtet von Zeit zu Zeit das Fortschreiten der Absorption, bis man sich überzeugt, dass das Volum nicht mehr abnimmt. Dann ist aber die Flüssigkeit im Messrohr ganz dunkel geworden. Um eine scharfe Ablesung zu erhalten, lässt man von dem Trichterrohr *t* destillirtes Wasser nachfliessen, bis der untere Meniscus der Sperrflüssigkeit im Messrohr sich deutlich beobachten lässt.

Die feucht gemessenen Gasvolume werden auf 0° C., 760 mm Bar. und Trockenheit reducirt.

Um die Genauigkeit der Methode zu prüfen, habe ich Kohlensäurebestimmungen sowohl an gewogenen Mengen aus Kalkspath [1]), als an abgemessenen Quantitäten verdünnter Sodalösung gemacht. Da die Sodalösung (100 ccm enthaltend 12.96 ccm CO_2) in meinem Apparat zusammen mit 387 ccm destillirtem Wasser gekocht wurde, musste ich natürlich vorher den Kohlensäuregehalt des destillirten Wassers bestimmen. Statt 12.96 ccm CO_2 erhielt ich nur 11.7 bis 11.9 ccm, oder in drei Versuchen.

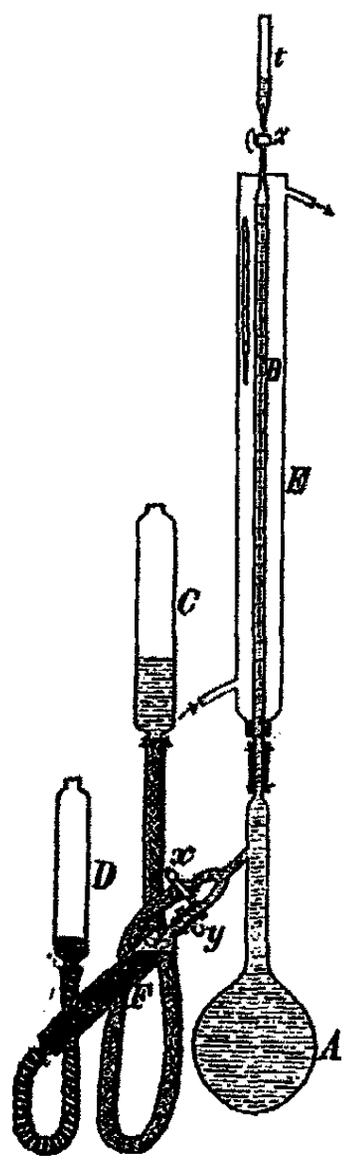
8.24 pCt., 9.20 pCt., 10.0 pCt. Verlust.

---

[1]) Kalkspath wird, wenn er nicht fein pulverisirt ist, sehr langsam von verdünnter Schwefelsäure angegriffen; deshalb wurden zu diesen Analysen meistens 10 bis 20 ccm Salzsäure angewandt.

Die Kalkspathanalysen gaben etwa 40 pCt. CO_2 statt 44, also einen ähnlichen Verlust. Es gelingt niemals, die Kohlensäure vollständig aus der Flüssigkeit zu entfernen durch Kochen mit 10 oder 20 ccm verdünnter Säure; 8 bis 10 pCt. von der Totalmenge der Kohlensäure verbleiben im gelösten Zustand auch bei dem hartnäckigsten Kochen. In der siedenden Flüssigkeit entsteht ein Gleichgewichtszustand zwischen Schwefelsäure und Kohlensäure, welcher sich zwar durch Zusatz von Schwefelsäure verändern lässt, so dass mehr Kohlensäure entbunden wird, aber erst bei Gegenwart von sehr bedeutenden Mengen Schwefelsäure erhält man die theoretische Ausbeute von Kohlensäure. Anstatt die Wasserproben mit so viel Schwefelsäure wie 120 ccm und mehr auszukochen, wende ich 10 oder 20 ccm verdünnte Säure an, wobei die Kohlensäurebestimmung um 8 bis 10 Hundertstel zu gering ausfällt.

Fig. 2.



Die Genauigkeit der Stickstoff- und Sauerstoffbestimmung konnte möglicherweise beeinträchtigt werden durch den Umstand, dass die Flüssigkeit in dem Apparat Fig. 1 nicht vollständig von der äusseren Luft abgesperrt ist. Ich construirte deshalb den im Folgenden, Fig. 2, abgebildeten Apparat, worin das Wasser während des Auskochens vollständig durch Quecksilber von der Zimmerluft abgeschlossen ist.

b) Specielle Methode.

Das Ansatzrohr des Kolbens *A* hat die Form eines Y. Mit dem einen Schenkel ist das Reservoir *C*, mit dem Anderen das Quecksilber enthaltende Gefäss *F* verbunden, wie Fig. 2 zeigt. Der Gummischlauch zwischen *F* und *D* ist spiralförmig umwickelt mit Kupferdraht. Vor dem Einfüllen des Wassers wird *F* vollständig mit Quecksilber gefüllt und der Quetschhahn *y* geschlossen. Nachdem *A* und *B* mit Wasser gefüllt sind, schliesst man *x* und öffnet *y*. Danach kocht man das Wasser in *A* vollständig aus und erhitzt zuletzt auch die in *F* eingetretene Wassermenge zum Sieden. Die Operation dauert ½ Stunde. Man absorbirt die Gase in der vorher beschriebenen Weise. Man kann mit diesem Apparat in einem Experiment nur Stickstoff und Sauerstoff, aber nicht Kohlensäure bestimmen. Man kocht das Wasser ohne Zusatz von Schwefelsäure. Kocht man nämlich Wasser mit Säure versetzt über Quecksilber, so

bildet sich Quecksilberoxydulsalz auf Kosten des im Wasser gelösten Sauerstoffs. Nur wenn freie Säure nicht zugegen ist, erhält man exacte Sauerstoffbestimmungen [1]).

Der Stickstoff- und Sauerstoffgehalt des Wassers wird nach diesem Verfahren mit einer Genauigkeit von 0.1 ccm per Liter bestimmt. Es eignet sich deshalb vorzüglich zur Bestimmung des Absorptionsvermögens des Wassers für diese Gase. In dem folgenden Aufsatz findet man eine Reihe solcher Bestimmungen von K. Sondén und mir. Vergleichende Analysen nach dem Verfahren a (Apparat Fig. 1) und b (Apparat Fig. 2) ergaben gut übereinstimmende Resultate. Die Bestimmungen mit dem offenen Apparate (Fig. 1) differiren jedoch etwas mehr unter einander als die Bestimmungen nach dem Verfahren b und zeigen die Tendenz ein wenig höher auszufallen als diese. Als Beispiel mögen folgende Analysen hier Platz finden.

	Destillirtes Wasser			Mälar-Wasser		
	N	O	pCt. O	N	O	pCt. O
Apparat 1	14.5 ccm	7.3 ccm	33.4	18.7 ccm	9.1 ccm	32.7
» 2	14.37 »	7.24 »	33.5	18.34 »	8.92 »	32.8

Die Glastheile zu beiden Apparaten fertigt Hr. F. Müller in Bonn.

---

282. Otto Pettersson und K. Sondén: Ueber das Absorptionsvermögen des Wassers für die atmosphärischen Gase.

(Eingegangen am 24. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Reines Wasser absorbirt pro Liter nach Bunsen's Bestimmungen und Formeln [2]):

bei	0° C.	und	760 mm	8.62 ccm	Sauerstoff	und	16.09 ccm	Stickstoff
bei	+ 5°	»	»	»	7.60 »	»	» 14.18 »	»
bei	+ 10°	»	»	»	6.81 »	»	» 12.70 »	»
bei	+ 15°	»	»	»	6.26 »	»	» 11.68 »	»
bei	+ 20°	»	»	»	5.92 »	»	» 11.09 »	»

---

[1]) Schwefelsäure ist auch aus dem Grund auszuschliessen, weil dieselbe auch in sehr verdünntem Zustand beim Kochen über Quecksilber etwas schweflige Säure entwickelt.

[2]) Gasometrische Methoden. 2. Aufl. p. 209, 220—225.

Die Zusammensetzung der absorbirten Luft ist nach Bunsen stets dieselbe, also im Mittel:

Sauerstoff	34.91 pCt.
Stickstoff	65.09 »

Diese Zahlen bedürfen aber in hohem Grade einer Revision. Man findet auch, dass seit dem Erscheinen von Bunsen's »Gasometrische Methoden« das Absorptionsvermögen des Wassers für die atmosphärischen Gase mehrmals Gegenstand für wissenschaftliche Untersuchungen geworden ist. Die Frage der Stickstoffabsorption des reinen Wassers und des Meerwassers kann man jetzt als erledigt betrachten durch die Arbeiten von Jacobsen [1]), Tornoe [2]), Dittmar [3]) und Hamberg [4]).

Der in Wasser gelöste Stickstoff lässt sich natürlich direct nur gasvolumetrisch bestimmen und muss zu diesem Zweck zuerst durch Auskochen aus der Wasserprobe entfernt werden. Verschiedene Methoden dafür sind ausgearbeitet von Bunsen, Jacobsen und Behrens, Reichardt [5]), Hamberg u. A. Die Analyse des gekochten Gasgemenges geschah entweder durch eudiometrische Verbrennung (Jacobsen, Tornoe, Dittmar u. A.) oder durch Absorption des Sauerstoffs durch pyrogallussaures Kali (Hamberg u. A.). Trotz der Verschiedenheit des Verfahrens stimmen die Resultate von Tornoe, Dittmar und Hamberg sehr gut überein. 1 L destillirtes Wasser absorbirt aus atmosphärischer Luft von 760 mm Druck:

	nach Dittmar	nach Hamberg
bei 0° C.	19.29 ccm	19.14 ccm
bei + 5° »	17.09 »	16.93 »
bei + 10° »	15.36 »	15.14 »
bei + 15° »	13.95 »	13.73 »
bei + 20° »	12.80 »	12.63 »
bei + 25° »	11.81 »	11.80 »

Auch die von uns erhaltenen unten mitgetheilten Resultate sind nur um einen kleinen Betrag höher als die oben angeführten Zahlen.

Meerwasser hat für sämmtliche Gase der Atmosphäre ein geringeres Absorptionsvermögen als reines Wasser. Tornoe hat die Stickstoffabsorption eines Meerwassers von ziemlich hohem, aber nicht näher

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 167.

[2]) Den Norske Nordhaos-Expedition 1876—78. Chemie, p. 72.

[3]) Report on the Scientific Results of the Voyage of H. M. S. Challenger, Vol. I, part. 1.

[4]) Bihang K. V. Akad. Handl. Bd. 10. (1885.) (Abgedruckt im Journ. für prakt. Chemie.)

[5]) Zeitschr. für analyt. Chem. II, 271.

angegebenem Salzgehalt bestimmt, und Dittmar theilt in dem Challengerreport ähnliche Bestimmungen mit, welche an einer künstlich dargestellten Salzlösung gemacht sind, die in ihrer Zusammensetzung dem Meerwasser möglichst gleichkommen soll. Am vollständigsten ist die Stickstoffabsorption des Meerwassers von A. Hamberg behandelt worden, der mit natürlichem Meerwasser in 4 verschiedenen Stufen der Verdünnung arbeitete und in seiner schon erwähnten Arbeit eine graphische Darstellung des Absorptionsvermögens des Wassers für Stickstoff giebt, woraus man für jede Temperatur und jeden Salzgehalt die in dem Wasser lösliche Stickstoffquantität genau berechnen kann. Für Oceanwasser (sp. Gew. ungefähr 1.027) stimmen Hamberg's und Tornoe's Zahlen beinahe überein. Meerwasser absorbirt nämlich aus Luft von 760 mm an Stickstoff:

	nach Tornoe	nach Dittmar	nach Hamberg
bei 0°	14.40 ccm	15.60 ccm	14.85 ccm
bei + 5°	13.25 »	13.86 »	13.32 »
bei + 10°	12.10 »	12.47 »	12.06 »
bei + 15°	10.95 »	11.34 »	11.04 »
bei + 20°	—	10.41 »	10.25 »
bei + 25°	—	9.62 »	9.62 »

Der in Wasser gelöste Sauerstoff lässt sich in vielerlei Weise sowohl gasvolumetrisch als maassanalytisch durch Titriren bestimmen. Es würde zu weit führen, hier alle dazu vorgeschlagenen Methoden besonders zu erwähnen. Wir begnügen uns damit, auf einige Arbeiten hinzuweisen, worin man vergleichende Untersuchungen über die Leistung der verschiedenen Methoden findet, nämlich:

Ueber die quantitative Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs von F. Tiemann und C. Preusse, diese Berichte XII, 1768.

Ueber die Bestimmung des freien in Wasser gelösten Sauerstoffs von J. König und C. Krauch, Zeitschr. für analyt. Chem. 19, 259.

Die Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffes von L. W Winkler, diese Berichte XXI, 2843.

In den beiden zuerst genannten Arbeiten wird gezeigt, dass ansehnliche Differenzen zwischen den Resultaten der gasometrischen und titrimetrischen Methoden sich vorfinden. In dieser Unsicherheit über die wahre Grösse des Absorptionsvermögens des Wassers für Sauerstoff lassen Tiemann und Preusse die aus Bunsen's Bestimmungen berechneten Zahlen als entscheidend gelten. König und Krauch finden aber in den Erfahrungen, welche sie beim Arbeiten mit dem Apparat von Jacobsen und Behrens gemacht, hinlänglichen Grund für die Ansicht, »dass die von Bunsen berechneten Absorptionscoëfficienten der Luft für Wasser nicht unter allen Umständen Geltung haben«.

Neulich ist es Winkler in seiner eben citirten Arbeit gelungen, vollkommene Uebereinstimmung zwischen den Bestimmungen von gelöstem Sauerstoff auf rein chemischem und auf physikalischem Wege zu erhalten und damit auch den wirklichen Betrag der Sauerstoffabsorption des reinen Wassers bei 16.87° C., 23.64° C. und 24.24° C. zu bestimmen. Der in Lösung gehaltene Sauerstoff beträgt

bei 16.87° C.	6.84 ccm	titrimetrische	Bestimmung	(im	Mittel)
bei 23.64° »	5.99 »	»	»	»	»
bei 24.24° »	5.91 »	gasvolumetrische	»	»	»

Ueber die Zusammensetzung der gelösten Luft macht Winkler die wichtige Beobachtung, dass dieselbe nicht — wie Bunsen meint — von der bei der Sättigung herrschenden Temperatur unabhängig ist: bei Steigerung der Temperatur fällt der Sauerstoffgehalt. Derselbe ist annähernd [1]):

bei 0°	35.1 pCt.
bei 10°	34.8 »
bei 20°	34.3 »
bei 25°	33.7 »

In dem Laufe der letzten zwei Jahre haben wir eine ausgedehnte Untersuchung über die in dem Wasser der Ostsee und des Mälarsees, sowie auch in dem Wasserleitungswasser der Stadt Stockholm gelösten Gase ausgeführt mit Hülfe der im vorigen Aufsatz beschriebenen Methoden. Die Resultate, welche wir dabei erhielten, stimmten so wenig überein mit den von Bunsen u. A. früher berechneten Absorptionscoëfficienten, dass wir veranlasst wurden, das Absorptionsvermögen des reinen Wassers für atmosphärische Luft bei den in unserem Klima gewöhnlich vorkommenden Temperaturen zu untersuchen. Wir benutzten zu diesen Bestimmungen den in Fig. 2 der vorigen Abhandlung abgebildeten Apparat. Man kann damit in einem Experiment zwar nur Stickstoff und Sauerstoff bestimmen (nicht Kohlensäure), man bekommt aber völlig constante und fast absolut genaue Resultate, da die zu analysirende Wasserquantität durch Quecksilber abgesperrt ist und folglich niemals mit der äusseren Luft in Berührung kommt. Ausserdem kann man das Auskochen beliebig lang und energisch fortsetzen und man kann sich ferner durch regelmässig fortgesetzte Beobachtungen nach den Volumbestimmungen überzeugen, in wiefern eine messbare Rückabsorption der Gase stattfindet oder nicht. Da die Methode also die Garantie eines möglichst vollkommenen Auskochens der gelösten Gase und einer controllirbaren Volumbestimmung derselben bietet, liegen die Fehler, welche den folgenden Zahlen an-

[1]) Die Experimente, woraus Winkler die folgenden Zahlen berechnet, sind von ihm noch nicht veröffentlicht.

haften können, nicht an der Methode, sondern an der Schwierigkeit, die Temperatur einer grösseren Wassermasse während der Sättigung mit Luft vollkommen constant zu erhalten. Wir liessen einige Liter frisch destillirtes Wasser mehrere Tage in einem flachen, offenen Glasgefäss in einem gut ventilirten aber ungeheizten und sonst nicht benutzten Zimmer von selbst constante Temperatur annehmen. Sobald — was aber nur bei günstigen, äusseren Witterungsverhältnissen geschah — wir bemerkten, dass die Temperatur des Wassers während 5 bis 6 Stunden sich nicht um mehr als 0.1° C. änderte, gossen wir das Wasser mehrmals in einem feinen Strahl aus einem Gefäss in ein anderes. Danach wurde die Temperatur nochmals während ein paar Stunden beobachtet und, wenn dieselbe sich innerhalb 0.1° fortwährend constant erhielt, das Wasser in den Apparat, Fig. 2, gefüllt und ausgekocht. Wir fanden dabei die folgenden Zahlen, berechnet in ccm in 1 L. Wasser.

Temperatur des Wassers	Gefunden			Berechnet für Absorption unter normalem Druck = 760		Sauerstoff-procent
°C.	Barometer	N	O	N	O	$100 \frac{O}{N+O}$
0	772	19.85	10.15	19.53	10.01	33.88
+ 6.00	771	16.58	8.39	16.34	8.28	33.60
+ 6.32	741	16.20	8.18	16.60	8.39	33.55
+ 9.18	729	14.96	7.60	15.58	7.90	33.60
+ 13.70	771	14.37	7.24	14.16	7.14	33.51
+ 14.10	770	14.35	7.15	14.16	7.05	33.24

Diese Zahlen ergänzen in sehr befriedigender Weise die oben angeführten Angaben von Winkler, nämlich

bei + 16.87° C. 6.84 ccm O
» + 23.16° » 5.99 » »
» + 24.27° » 5.91 » »

Den Sauerstoffprocent haben wir aber viel constanter gefunden, als Winkler angiebt. Zwar nimmt derselbe auch in unserer Versuchsserie mit steigender Temperatur allmählich ab, aber viel langsamer als in der oben citirten Tabelle von Winkler.

---

[1]) Um uns zu überzeugen, ob die Relation zwischen gelöstem Stickstoff und Sauerstoff dieselbe ist für Meerwasser wie für reines Wasser, bestimmten wir die Sauerstoffprocente für Meerwasser von Skagerack (spec. Gew. = 1.024) bei + 6.11° C. Wir fanden die Zahl 33.50, als das Wasser bei + 6.22° C. mit Luft gesättigt wurde.

Die relative Menge von Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäure in dem natürlichen Wasser giebt wichtige Andeutungen über die Herkunft und Beschaffenheit des Wassers so wie auch über die Brauchbarkeit desselben als Trinkwasser u. s w. Hoffentlich wird man künftighin grösseres Gewicht legen auf die Bestimmung der gelösten Gase bei wissenschaftlichen und technischen Wasseranalysen.

Da der Sauerstoff dem Wasser sowohl durch allerlei Oxydationsprocesse wie auch durch den Einfluss des Thier- und Pflanzenlebens entzogen wird, so findet man selten das Wasser in der Natur vollkommen damit gesättigt. Schon Humboldt und Gay-Lussac beobachteten einen kleineren Sauerstoffprocentgehalt in Fluss- und Regenwasser, als in dem mit Luft künstlich gesättigten destillirten Wasser. Sie fanden[1])

in destillirtem Wasser	32.8 pCt.	Sauerstoff
in Wasser aus der Seine . . .	31.9 »	»
in Regenwasser	31.0 »	»

Sehr oft beobachtet man eine beträchtliche Verringerung des Sauerstoffgehalts, besonders in Brunnen- und Quellwasser. Dieses »Sauerstoffdeficit des Wassers« ist vor allen Dingen zu ermitteln bei jeder Untersuchung, welche zu sanitären Zwecken angestellt wird. Hat man den Stickstoff- und Sauerstoffgehalt nach Pettersson's Methode bestimmt, so berechnet man den normalen Sauerstoffgehalt, welcher in dem Wasser gelöst sein sollte, nach der oben gegebenen Relation zwischen Stickstoff und Sauerstoff[2]). Die Differenz zwischen der berechneten normalen und der gefundenen Menge in ccm pro Liter ist das Sauerstoffdeficit. Dabei ist aber wohl zu bemerken, dass man bisweilen in Brunnenwasser — selten in Wasser aus Seen oder Teichen — Grubengas, CH_4, zusammen mit Stickstoff gelöst findet. Dieses Gas wird bei dem früher beschriebenen Verfahren zusammen mit Stickstoff gemessen. Sobald man einen grösseren Stickstoffgehalt findet, als dem Sättigungsvermögen des Wassers bei der fraglichen Temperatur entspricht, muss man das nach der Analyse zurückgebliebene Gasvolum in einen gasanalytischen Apparat einführen und mit Sauerstoff und Wasserstoff verbrennen, um die dabei entstandene Kohlensäure zu bestimmen. In dieser Weise fanden wir zu verschiedenen Zeiten in einem Brunnen des Wasserleitungswerkes von Stockholm folgende Mengen Grubengas:

0.7 0.4 0.6 0.5 ccm.

---

[1]) Humboldt und Gay-Lussac, »Sur les moyens eudiometriques etc.« . . . (Journ. de Phys. T. LX, p. 169.)

[2]) Auch für Meerwasser lässt sich in dieser Weise das »Sauerstoffdeficit« berechnen, da die Relation zwischen Stickstoff und Sauerstoff nicht merklich von dem Salzgehalt abhängig ist.

Später hat der Eine von uns (Sondén) Grubengas in kleiner Menge (ca. 0.2 ccm pro Liter) in dem Wasser des Hammaibysees nachgewiesen.

Eine Uebersättigung von Wasserleitungswasser mit Stickstoff kann aus rein mechanischen Gründen entstehen, falls das Wasser — wie hier in Stockholm — in Gegenwart von Luft einem hohen Druck ausgesetzt wird. In die Regulatoren des Wasserleitungswerkes wird, um Stossen zu vermeiden, Luft eingepresst. Der Druck darin kann bis auf 4 Atmosphären steigen. Natürlich wird das Wasser nicht unter diesem Druck mit Luft gesättigt, man findet jedoch in dem Wasserleitungswasser 20 bis 25 pCt. mehr Stickstoff, als dem Sättigungsvermögen des Wassers bei normalem Druck entspricht. Dagegen haben wir niemals eine Uebersättigung mit Sauerstoff wahrgenommen.

Das Sauerstoffdeficit des Wasserleitungswassers fanden wir im Winter (Februar—März) = 1.0 bis 1.7 ccm pro Liter, im Spätsommer (September) = 2.8 bis 3.0 ccm.

Die Schwankungen des Kohlensäuregehalts gehen in entgegengesetzter Richtung. Das Maximum von Kohlensäure = 27.4 bis 29 ccm fanden wir im September gleichzeitig mit dem Minimum von Sauerstoff. Im Februar—März fanden wir das Minimum des Kohlensäuregehalts = 16.8 bis 18 ccm. Die von der Sommerwärme begünstigten Oxydationsprocesse der organischen Substanzen im Wasser haben also einen sehr bemerkenswerthen Einfluss auf die Zusammensetzung der darin gelösten Gase.

Von besonderem Interesse war es, die Abstammung der Kohlensäure des Stockholmer Trinkwassers zu erforschen. Das Wasserleitungswasser stammt theils aus einem Theil des Mälarsees, Årstaviken, theils aus 7 mächtigen Quellen oder Brunnen an dem sandigen östlichen Ufer der genannten Bucht. Der verschiedene Charakter des Quellen- und des Seewassers zeigt sich folgendermassen:

Das Mälarwasser (ausserhalb Årstaviken) enthält wenig Kohlensäure (nur etwa 10 bis 11 ccm im September).

Das Mälarwasser ist zu jeder Jahreszeit mit Stickstoff vollkommen und mit Sauerstoff nahezu gesättigt. Die Sauerstoffprocente betragen 31.5 bis 32.3. Nur die tiefsten, beinahe stillstehenden Wasserschichten am Boden des Sees zeigen ein beträchtliches Sauerstoffdeficit (Sauerstoffprocent nur etwa 18).

Das Wasser von Årstaviken enthält viel mehr Kohlensäure als der übrige Theil von Mälaren, nämlich 15 bis 19 ccm pro Liter. Wir schlossen daraus, dass Årstaviken unter ihrem Wasserspiegel verborgene Zuflüsse von kohlensäurereichem Quellwasser haben muss.

Die Quellen oder Brunnen am Ufer des Sees zeigen nämlich einen zwar wechselnden, aber doch immer ziemlich bedeutenden Kohlensäuregehalt (von 23 ccm bis 57 ccm pro Liter). Aehnliche

Quellen müssen sich auch an dem Boden von Årstaviken vorfinden, eine Annahme, welche sowohl durch die geognostische Beschaffenheit der Ufer als durch das Vorhandensein von kalten Strömungen in verschiedenen Theilen des Sees sehr begünstigt wird.

Der relativ hohe Kohlensäuregehalt und der Mangel an Sauerstoff des Wasserleitungswassers muss zum Theil auch Oxydationsprocessen während der Filtrirung des See- und Quellenwassers durch mächtige Sandlagen zugeschrieben werden. In der warmen Jahreszeit wirkt diese Oxydation viel energischer als in der kalten. Dadurch werden die oben besprochenen Schwankungen des Kohlensäure- und Sauerstoffgehalts des Trinkwassers mit den Jahreszeiten erklärlich.

Auch die Gase in Kloakenwassern lassen sich durch das oben genannte Verfahren bequem analysiren. Kloakenwasser reagirt alkalisch, enthält wenig Sauerstoff und viel Kohlensäure (in einem Versuch mehr als 83 ccm pro Liter) und schäumt stark während des Aufkochens.

Da die nämlichen Methoden ein bequemes Mittel darbieten, die physiologischen Probleme der Respiration der in Wasser lebenden Pflanzen und Thiere so wie auch die Assimilation von Kohlenstoff der Algen zu studiren, sind einige Versuchsserien zu solchem Zweck in Stockholms Högskola angeordnet.

---

283. Robert Otto: Zur Wahrung der Priorität der Entdeckung der normalen Tricyanide (Alkylderivate des hypothetischen »Tricyanwasserstoffs«).

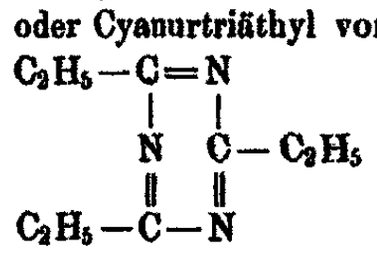
[Aus dem chem. Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 5. Juni.)

In dem am 8. April d. J. ausgegebenen Hefte dieser Berichte findet sich auf S. 803—811 eine »Ueber eine neue Reihe von Tricyaniden« betitelte Abhandlung der Herren F. Krafft und A. v. Hansen, in welcher dieselben über Versuche der Einwirkung von Chloriden verschiedener Fettsäuren auf Benzonitril bei Gegenwart von Aluminiumchlorid Bericht erstatten und behaupten, dass die unter diesen Umständen entstehenden Verbindungen eine neue Körperreihe, nämlich die der bislang vergeblich gesuchten normalen Tricyanide, repräsentiren.

Dieser Behauptung gegenüber sehe ich mich zu nachstehenden Darlegungen genöthigt.

Bereits im Jahre 1887 habe ich in einer im Journ. f. prakt. Chem. 36, S. 78—98, mit Karl Voigt veröffentlichten Abhandlung »Zur Kenntniss des starren α-Dichlorcyanäthyls; Ueberführung desselben in das mit dem Kyanäthin isomere Cyanurtriäthyl« u. a. nachgewiesen [1]), dass das bei der Chlorirung des Propionitrils neben dem flüssigen Dichlorpropionitril entstehende starre, polymere Dichlorsubstitut durch Reduction mittelst Zink und Essigsäure in alkoholischer Lösung in eine bei 193—195° siedende Verbindung von der Zusammensetzung des Cyanäthyls übergeführt werden kann, und dieses Reductionsproduct nach Dampfdichte, Bildung und Verhalten gegen Salzsäure, wodurch es glatt in Ammoniak und Propionsäure zerfällt, mit völliger Bestimmtheit als Tricyantriäthyl oder Cyanurtriäthyl von der Formel:



angesprochen.

Hiernach ist die Behauptung der genannten Herren, dass die bei ihrer interessanten Synthese erhaltenen Verbindungen der neuen, bislang vergeblich gesuchten Reihe der normalen Tricyanide angehören, eine irrthümliche.

Ich bemerke noch, dass ich mir die Untersuchung des Cyanurtriäthyls ausdrücklich vorbehalten habe, und dass Hr. Dr. Tröger dementsprechend dieselbe seit einiger Zeit bereits fortgesetzt hat.

---

284. Robert Otto und Adelbert Rössing: Zur Frage nach dem Verhalten der Halogenverbindungen von Alkoholradikalen gegen die Natriumverbindung des Phenylsulfonacetsäureäthyläthers.

[Aus dem chem. Labor. d. techn. Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 5. Juni.)

Im weiteren Verfolg der Untersuchungen des Einen von uns [2]) über die Analogien zwischen den Ketonsäuren und den alkylsulfonirten Fettsäuren schien es angezeigt, mittelst der Natriumverbindung der Ester dieser Säuren die Synthese höherer Glieder der Reihe zu ver-

---

[1]) Ein Referat über diese Abhandlung findet sich in diesen Berichten XX, R. 551.

[2]) R. Otto: Analogien zwischen Ketonsäuren und alkylsulfonirten Fettsäuren, diese Berichte XXI, 89. — R. Otto und W. Otto: Weitere Beiträge

suchen, ähnlich wie man bekanntlich durch Einwirkung der Halogenverbindungen von Alkylen auf Natracetsäureester zu Alkylsubstituten dieser gelangt. Solche Versuche mussten um so aussichtsvoller erscheinen, als A. Michael im Verein mit A. M. Comey [1]) bezw. G. M. Palmer [2]) bereits über einige derartige Synthesen Bericht erstattet hatte. Da nun aber keiner der einschlägigen zahlreichen Versuche den erwarteten Erfolg hatte, d. h. die Ersetzbarkeit des Metallatoms des Natriumphenylsulfonacetsäureesters durch Alkoholradikale oder Säureradikale darthat [3]), so blieb zur Lösung des Widerspruchs mit den Michaelschen Angaben nur übrig, auf dessen ursprüngliche synthetische Versuche zurückzugreifen und dieselben zu wiederholen. Die dabei erhaltenen Ergebnisse mögen im Nachstehenden so kurz wie angänglich mitgetheilt werden.

Natriumphenylsulfonacetsäureester und Jodäthyl bezw. Bromäthyl.

Zu einer Lösung von 1 g Natrium in absolutem Alkohol fügten Michael und Palmer eine ebensolche von 10 g Phenylsulfonacetsäureäthyläther, setzten der Flüssigkeit, welche nun die Natriumverbindung des Esters enthielt, 6.8 g Jodäthyl hinzu und erhitzten im Kolben am Rückflusskühler bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction, wozu 5—6 Stunden erforderlich waren. Dann verdunsteten sie den Alkohol, gossen den Rückstand in kaltes Wasser und krystallisirten das Wasserunlösliche, eine bald krystallinisch erstarrende Masse, aus verdünntem Alkohol um. Es ergaben sich rhombische Prismen, welche bei 62° schmolzen, und reichlich in Aether, Benzol und Essigäther, mässig in Ligroïn löslich waren. Ihr Schwefelgehalt stimmte zu der Formel: $C_6H_5SO_2 . CH . C_2H_5 . COOC_2H_5$, liess dieselben also als den Ester der Phenylsulfonäthylacetsäure erscheinen. Dem entsprechend lieferte die Verbindung bei der durch Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 140° bewirkten Sulfonspaltung bei 45° schmelzen-

---

zur Kenntniss der Analogien zwischen alkylsulfonirten Fettsäuren und Ketonsäuren, diese Berichte XXI, 992.

[1]) Ueber einige Eigenschaften des Phenylsulfonessigsäureäthers. Amer. chem. Journ. V, 116—119. J. A. diese Berichte XVI, 2300.

[2]) Einige Eigenschaften des Phenylsulfonessigäthers. Amer. chem. Journ. VII, 65—71. Diese Berichte XVIII, Ref. 380.

[3]) Ueber diese Versuche wird demnächst der Eine von uns ausführlichen Bericht erstatten. Hier möge nur kurz noch erwähnt werden, dass es z. B. unter den verschiedensten Bedingungen nicht hat gelingen wollen, Acetylchlorid, Benzolsulfonchlorid, Chlorkohlensäureäther mit der Natriumverbindung des Phenylsulfonacetsäureäthers in der angedeuteten Weise in Reaction zu bringen.

des Propylphenylsulfon: $CH_2 . C_2H_5 . C_6H_5SO_2$ [1]). Dagegen gab die Lösung der Aethylverbindung in Alkohol, mit äquimolecularen Mengen von Natriumäthylat und Jodäthyl bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction erhitzt, unveränderten Aethylphenylsulfonessigsäureester.

a) Genau entsprechend dem Vorgange von Michael und Palmer erhitzten wir 1 g Natrium, 10 g Phenylsulfonessigsäureester und 6.8 g Jodäthyl in alkoholischer Lösung im Wasserbade am Rückflusskühler. Die Anfangs nur sehr schwach alkalisch reagirende Flüssigkeit nahm bald eine stärkere alkalische Reaction an, wurde aber nicht schon nach 5—6 Stunden, sondern erst nach einigen Tagen neutral. Als sie dann durch Erhitzen auf dem Wasserbade grösstentheils vom Alkohol befreit war, schied Wasser aus ihr ein bald krystallinisch erstarrendes Oel aus, welches nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 88° schmelzende Blättchen lieferte, die alle Eigenschaften und auch die elementare Zusammensetzung des Methylphenylsulfons besassen.

	Ber. für $C_6H_5SO_2 . CH_3$	Gefunden
C	53.9	53.6 pCt.
H	5.1	5.3 »

b) Zu den gleichen Resultaten gelangten wir, als eine alkoholische Lösung von 1 g Natrium mit 10 g Phenylsulfonacetsäureester und etwa dem $1^1/_2$fachen der theoretisch erforderlichen Menge von Jodäthyl auf dem Wasserbade am Rückflusskühler bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction erhitzt wurde, wozu es etwa 4 Tage bedurfte. Auch in diesem Falle fällte Wasser aus der vom Alkohol befreiten Flüssigkeit ein schnell erstarrendes Product, welches lediglich aus Methylphenylsulfon bestand.

c) Als bei einem dritten Versuche 10 g der Natriumverbindung des Phenylsulfonacetsäureesters mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Jodäthyl etwa nur 2 Tage in alkoholischer Lösung erhitzt wurden, zeigte sich, dass die dann noch stark alkalische Lösung reichliche Mengen von regenerirtem Phenylsulfonacetsäureester enthielt. Dieser konnte aus der Flüssigkeit nach dem Entfernen des Uebermaasses von Alkohol mit Wasser als ein bald erstarrendes Product gefällt werden, welches aus Alkohol in bei 45° schmelzenden Prismen krystallisirte, durch Erhitzen mit Kali in Methylphenylsulfon gespalten wurde, unter gleichzeitiger Bildung von Alkohol und Kaliumcarbonat, bei vorsichtig geleiteter Verseifung aber neben Alkohol bei 112° schmelzende Phenylsulfonacetsäure gab.

---

[1]) Das von uns (a. a. O.) durch Sulfonspaltung aus α-Phenylsulfonbuttersäure dargestellte Normalpropylphenylsulfon schmolz bei 44°, wie das synthetisch aus benzolsulfinsaurem Natrium und Normalpropylbromid erzeugte.

Nach diesen Versuchsergebnissen blieb nur die Annahme, dass das Jodäthyl unter den gegebenen Bedingungen gar nicht in Reaction mit der Natriumverbindung des Phenylsulfonacetsäureesters getreten war, dass diese vielmehr für sich zunächst zu Aetznatron und Phenylsulfonacetsäureester zerlegt wurde, wovon letzterer dann weiter auf dem Wege der Verseifung in phenylsulfonacetsaures Salz und dieses durch Sulfonspaltung in Methylphenylsulfon und Carbonat zerfallen musste. Das schliessliche Verschwinden der alkalischen Beschaffenheit der Flüssigkeit war dann die Folge einer zwischen dem Jodäthyl und dem Carbonat sich vollziehenden Wechselwirkung.

Die Stichhaltigkeit dieser Annahmen wurde nun durch folgende weitere Versuche bewiesen:

Einige Gramm der Natriumverbindung des Phenylsulfonacetsäureesters[1]) wurden in Wasser gelöst und im Kolben am Rückflusskühler erhitzt. Die anfangs neutrale Flüssigkeit zeigte schon nach einer Viertelstunde eine schwache, aber deutlich erkennbare alkalische Reaction und reagirte nach zweistündigem Kochen stark alkalisch. Aether entzog derselben nunmehr reichlich bei 88—89° schmelzendes Methylphenylsulfon. Aehnlich verhielt sich eine alkoholische Lösung des Phenylsulfonnatracetsäureesters beim Erhitzen.

Eine wässrige, absichtlich etwas freie Phenylsulfonacetsäure enthaltende, deutlich saure Lösung von phenylsulfonacetsaurem Natrium wurde beim Erhitzen im Kolben am Rückflusskühler bald neutral, dann mehr und mehr alkalisch. Aether entzog der ungefähr 2 Tage erhitzten und nun reichlich Natriumcarbonat enthaltenden Flüssigkeit eine ansehnliche Menge von Methylphenylsulfon (Schmp.: 89°). Ebenso verhielt

---

[1]) Vermischt man nicht zu verdünnte, alkoholische Lösungen äquimolecularer Mengen von Phenylsulfonacetsäureester und Natriumäthylat, so gesteht sehr bald das Ganze zu einem voluminösen Brei weisser Nadeln der Natriumverbindung, die man nach dem Waschen mit Alkohol zur Entfernung des etwa vorhandenen Ueberschusses von Aether oder Alkoholat im luftleeren Raume über Schwefelsäure, ohne dass sie Zersetzung erleiden, trocknen kann. Uebereinstimmend mit den Angaben von Michael und Comey ist die Verbindung in Wasser leicht löslich, und giebt die wässrige Lösung beim Ansäuern einen Niederschlag des ursprünglichen Esters. Erhitzt man die alkoholische Lösung der Natriumverbindung allmählich, so erstarrt sie zu einer Gallerte, wie auch schon Michael und Comey fanden. Wird die Natriumverbindung mit Säuren behandelt (»when treated with acids«), so — sagen die genannten Autoren — solle ein Product entstehen, welches nicht mit dem ursprünglichen Aether identisch sei und näher studirt werden müsse. Dieses Product wird wahrscheinlich nichts weiteres als Phenylmethylsulfon gewesen sein, das aus dem regenerirten Ester nach der Verseifung auf dem Wege der Sulfonspaltung recht wohl bei Gegenwart von Säuren unter geeigneten Bedingungen sich bilden kann.

sich eine alkoholische Lösung von phenylsulfonacetsaurem Natrium beim Erhitzen.

Durch diese Versuche wird, unter Berücksichtigung des Ergebnisses des weiter oben unter c erörterten, unzweifelhaft dargethan, dass beim Erhitzen in alkoholischer Lösung für sich die Natriumverbindung des Phenylsulfonacetsäureesters unter Austritt des Natriums als Hydroxyd zunächst Phenylsulfonacetsäureester regenerirt, dass dieser dann weiter zu Phenylsulfonacetsäuresalz verseift und endlich, entgegen früheren Annahmen[1]), in Sulfon gespalten wird.

Wenn es somit aufgegeben werden musste, das Natrium des Phenylsulfonnatracetsäureesters durch Aethyl bei Einwirkung von Jodäthyl in Alkohol zu ersetzen, blieb noch übrig, die Substitution bei Ausschluss von Wasser zu versuchen. Aber auch die unter diesen veränderten Bedingungen angestellten Versuche hatten den gewünschten Erfolg nicht, bewiesen vielmehr, dass Jodäthyl, wie auch Bromäthyl, und Phenylsulfonnatracetsäureester bei Ausschluss von Wasser sich indifferent gegen einander verhalten.

Einige Gramm trockenen Phenylsulfonnatracetsäureesters wurden im geschlossenen Rohre mit dem mehrfachen Volumen Jodäthyl zunächst mehrere Stunden auf 100°, dann, als keine Reaction eintrat, auf 120°, und als auch bei dieser Temperatur keine Einwirkung stattfand, auf 140 — 150° erhitzt. Es zeigte sich, dass unter diesen Umständen beide Verbindungen allerdings etwas auf einander eingewirkt hatten, aber nicht in dem gewünschten Sinne. Der Inhalt der Röhre enthielt nämlich reichliche Mengen freien Jods und hinterliess nach dem Verdunsten des Jodäthyls bei der Behandlung mit Wasser wenig Methylphenylsulfon.

Bromäthyl wirkte ebenfalls auf die Natriumverbindung des Esters nicht ein, selbst nicht unter Druck und bei etwa 125°.

Natriumphenylsulfonacetsäureester und Jodallyl.

Bei der Einwirkung von Allyljodid auf den Natracetäther unter gleichen Bedingungen wie bei den oben besprochenen Versuchen entstand nach Michael und Palmer das Aethylderivat, welches aus Alkohol in rhombischen Prismen vom Schmelzpunkt 64.5° krystallisirte, in Alkohol, Aether und Essigsäure löslich, in heissem Wasser unlöslich war. Bei der Behandlung mit Aetzkali resultirten aus diesem Producte weisse Nadeln, welche keiner Analyse unterworfen

[1]) Dass in concentrirten Lösungen von alkylsulfonsauren Alkalisalzen bei Gegenwart von freiem Aetzkali Sulfonspaltung stattfindet, wie beim Erhitzen der trockenen, krystallwasserhaltigen Salze bei Ausschluss von freiem Aetzkali, hatte der Eine von uns schon längst beobachtet. (Diese Berichte XVIII, 154.)

wurden. Allylsulfon konnten nach der Ansicht der genannten Autoren diese Krystalle jedenfalls nicht sein, weil das auf synthetischem Wege von ihnen erhaltene Allylsulfon ein nicht krystallisirendes Oel darstellte.

Aequivalente Mengen von Jodallyl und Phenylsulfonnatracetester von uns wurden in Alkohol gelöst und am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt, wobei die anfangs neutrale Flüssigkeit mehr und mehr alkalische Reaction annahm, ohne dass der Geruch nach Jodallyl an Intensität abnahm. Als sie nach sechstägigem Erhitzen noch stark alkalisch reagirte und nach wie vor nach Jodallyl roch, wurde der Weingeist verdunstet und mit Wasser versetzt. Es schied sich ein bald krystallinisch werdendes Oel aus, welches nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt und auch die sonstigen Eigenschaften des Methylphenylsulfons zeigte.

Natriumphenylsufonacetsäureester und Benzylchlorid.

Michael und Comey versetzten die alkoholische Lösung der aus 10 g des Esters dargestellten Natriumverbindung mit 5 g Benzylchlorid und erhitzten auf dem Wasserbade. Es erfolgte bald Abscheidung von Chlornatrium. Nach einigen Stunden wurde der Alkohol verdunstet. Das zurückbleibende Oel, mit Wasser behandelt, erstarrte krystallinisch. Beim Umkrystallisiren der Masse aus Alkohol wurden weisse bei 95—96° schmelzende Prismen erhalten, deren Analyse zu der Formel: $C_6H_5SO_2 . CH . C_6H_5CH_2 . COOC_2H_5$ stimmende Zahlen gab, wonach die Verbindung als das Monobenzylsubstitut des Phenylsulfonacetsäureäthyläthers angesehen werden musste. Aus dieser Verbindung, die sich durch alkoholisches Kali zu Alkohol, Wasser, Zimmtsäure und Benzolsulfinsäure verseifen liess, wurde nun durch Einwirkung von Natriumäthylat ein Mononatriumsubstitut und aus diesem von Michael und Palmer durch Behandlung mit Benzylchlorid in Alkohol das bei 118° schmelzende Dibenzylderivat des Phenylsulfonessigsäureesters erhalten, welches mit kaustischem Kali in Benzolsulfinsäure und Benzylzimmtsäure: $C_6H_5 . CH : (CH_2C_6H_5) . CO_2H$ zerfiel.

Genau nach dem Vorgange von Michael und Comey lösten wir 10 g Phenylsulfonacetsäureester in absoluten Alkohol, fügten eine gleiche Lösung von 1 g Natrium und dann 5.5 g Benzylchlorid hinzu und erhitzten am Rückflusskühler auf dem Wasserbade. Die Flüssigkeit ward bald alkalisch und blieb dieses auch nach 8tägigem Erhitzen. Sie wurde nun eingedunstet, der Rückstand mit Wasser übergossen. Es schied sich ein bald krystallinisch werdendes Oel ab, welches aus Methylphenylsulfon bestand. Durch einmaliges Umkrystallisiren des Productes aus verdünntem Alkohol wurde die Verbindung in reiner bei 89° schmelzenden Form erhalten.

Hiernach müssen wir es den HH. Michael, Comey und Palmer überlassen, die Widersprüche, welche in den Ergebnissen ihrer und unserer Versuche liegen, auf ihren Grund zurückzuführen.

---

285. Robert Otto und Adelbert Rössing: Kleine Mittheilungen.

[Aus dem chemischen Laboratorium der techn. Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 5. Juni.)

I. Ueber das Verhalten des Phenylsulfonnatracetsäureäthyläthers bei der trockenen Destillation.

Michael und Comey[1]) geben nur an, dass die Natriumverbindung des Phenylsulfonacetsäureesters beim Erhitzen ein bei 85° schmelzendes Sublimat liefert. Bei Gelegenheit der in der vorstehenden Mittheilung besprochenen Versuche haben wir das Verhalten der in Rede stehenden Natriumverbindung bei höherer Temperatur eingehender untersucht und gestatten uns in dieser Beziehung Nachstehendes mitzutheilen.

Bei etwa 160° verfärbt sich die Natriumverbindung des Phenylsulfonessigäthers, bei 210° etwa tritt starke Braunfärbung ein. Unterwirft man sie der trockenen Destillation, so resultirt ein dickliches Oel unter Hinterlassung einer kohligen, Schwefelnatrium und Carbonat enthaltenden Masse.

Das übergegangene Oel (Ö), welches gelblich gefärbt war und theilweise erstarrte, wurde unter Zusatz von Wasser der Destillation unterworfen. Was mit den Wasserdämpfen überging, roch entschieden nach Phenylmercaptan. Um dieses zu entfernen, wurde das Product mit wässrigem Kali geschüttelt. Die Lösung des so entstandenen Mercaptids schied an der Luft Krystalle von Phenyldisulfid ab (Schmelzpunkt 60°). Das in Kalilauge Unlösliche, den bei weitem grösseren Theil des mit den Wasserdämpfen übergegangenen Antheils des Oels ausmachend, bestand im wesentlichen aus Phenylsulfid mit etwas Aethylphenylsulfid. Dementsprechend erwies sich das daraus durch Oxydation mit einer Mischung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure erhaltene Product als ein Gemenge von bei 128° schmel-

[1]) Amer. Chem. Journ. V, 116; diese Berichte XVI, 2300.

zendem Sulfobenzids: $(C_6H_5)_2SO_2$, und bei 42° schmelzendem Aethylphenylsulfons: $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}SO_2$, welches durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol getrennt werden konnte.

Das mit den Wasserdämpfen nicht Uebergegangene des ursprünglichen Oeles (Ö), die Hauptmenge desselben bildend, bestand hauptsächlich aus Methylphenylsulfon. Dieses liess sich aus dem Product leicht durch Aufnehmen desselben in verdünntem Alkohol in reinen bei 89° schmelzenden Krystallen gewinnen. Das von Michael und Comey als Zersetzungsproduct der Natriumverbindung erhaltene, bei 85° schmelzende Sublimat wird unreines Methylphenylsulfon gewesen sein.

II. Ueber das Verhalten der Natriumsalze der Dibrombydrozimmtsäure und Benzolsulfinsäure gegeneinander in Alkohol.

Bei Gelegenheit unserer Versuche über die Einwirkung von Alkylhalogenverbindungen auf Phenylsulfonnatracetsäureester interessirte es uns auch, aus hier gleichgültigen Gründen, zu entscheiden, ob sich in der Dibrombydrozimmtsäure die Bromatome durch das Radikal $C_6H_5SO_2$ ersetzen und so eine Diphenylsulfonhydrozimmtsäure darstellen liesse. Zu dem Zwecke liessen wir auf das Natriumsalz jener Säure (1 Mol.) in alkoholischer Flüssigkeit benzolsulfinsaures Natrium (2 Mol.) einwirken, am Rückflusskühler und im Wasserbade.

Nach 4 Tagen wurde der Alkohol durch Destillation entfernt und der Rückstand mit Wasser versetzt. Es blieb ein gelbes, aromatisch riechendes Oel in reichlicher Menge ungelöst, welches in Aether aufgenommen wurde. Nach der Verdunstung des Aethers scheiden sich aus dem Oele sehr geringe Mengen eines schwefelhaltigen, krystallinischen Körpers ab, welcher gegen 192° zu einer harzigen Masse erweichte, aber bei 230° noch nicht völlig schmolz. Dieser Körper gab beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure die bekannten Farbenreactionen des Phenyldisulfids und ähnlicher Verbindungen. Die von diesen Krystallen getrennte Flüssigkeit bestand im wesentlichen aus zwischen 219 und 221° siedendem α-Bromstyrol; die ausgeätherte wässrige neutrale Flüssigkeit trat nach der Uebersättigung mit Salzsäure an Aether ein festweiches Product ab, welches ausser wesentlichen Mengen von Zimmtsäure, Benzolsulfinsäure und nicht näher untersuchte schwefelhaltige und auch schwefelfreie Körper enthielt.

Hiernach darf angenommen werden, dass das Sulfinsäuresalz mit dem Natriumsalz der Dibrombydrozimmtsäure nicht in unmittelbare Reaction getreten war, dass dieses vielmehr zunächst für sich Zersetzung erfahren hatte. Schon von Fittig und Kast ist nämlich

nachgewiesen worden, dass das Natriumsalz der Säure beim Kochen seiner wässrigen Lösung in Kohlensäure, Zimmtsäure, Phenylbrommilchsäure, Phenylacetaldehyd und α-Bromstyrol zerlegt wird, und dass sich ebenso unter denselben Bedingungen die freie Säure spaltet [1]).

---

286. Robert Otto und Julius Tröger: Synthese von Ketonsäuren durch Einwirkung von Säurechloriden auf Propionitril bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

(Vorläufige Mittheilung.)

[Aus dem chemischen Laboratorium der techn. Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 7. Juni.)

Bei Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemenge von Säurechloriden und Benzonitril entstehen, wie kürzlich in diesen Berichten mitgetheilt wurde, Tricyanide von Alkoholradicalen [2]), aus Benzonitril und Acetylchlorid z. B. resultirt Methyldiphenyltricyanid.

Aus einem Gemische von Nitrilen der Fettsäuren und Chloranhydriden derselben bilden sich bei Gegenwart von Aluminiumchlorid entsprechend der Gleichung:

$$C_nH_{2n+1}.CN + C_nH_{2n-1}O.Cl = HCl + C_nH_{2n}.C_nH_{2n-1}O.CN,$$

unter Abspaltung von Salzsäure Nitrile von Ketonsäuren.

Wenn man in ein Gemenge von etwa gleichen Theilen Propionitril und Propionylchlorid, welches sich zweckmässig in einem Kolben am Rückflusskühler befindet, in Antheilen Aluminiumchlorid einträgt, so erwärmt sich die Flüssigkeit, indem das Aluminiumchlorid in Lösung geht, sehr stark, geräth unter Umständen ins Sieden unter Ausstossung von Strömen von Salzsäure und färbt sich mehr und mehr braun. Giesst man die Masse, nachdem sie durch genügenden Zusatz von Aluminiumchlorid dicklich geworden und schliesslich, zur Beförderung der Reaction, auf dem Wasserbade gelinde erwärmt wurde, in eine flache Schale, lässt sie hierin, zur Verflüchtigung bezw. langsamen Zersetzung des noch vorhandenen unzersetzten Propionitrils und Propionylchlorids, einige Zeit an der Luft stehen und fügt ihr dann eine angemessene Menge von Wasser hinzu, so erhält man einen dicken Brei, der auf einem Filter Krystalle hinterlässt, welche nach dem

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. CCVI, 33.

[2]) Diese Berichte XXII, 803.

Waschen mit Wasser durch mehrfaches Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist unter Zusatz von Thierkohle unschwer gereinigt werden können. Die so erhaltenen kleinen, seidenglänzenden Nadeln schmelzen bei 152—153°, sind wenig in kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser, Alkohol und auch in Aether löslich und sublimiren bereits bei Wasserbadwärme. Sie haben die Zusammensetzung des Amids einer Propionylpropionsäure, die wahrscheinlich der α-Propionylpropionsäure entspricht, deren Aethyläther von A. Oppenheim und R. Hellon[1]) durch Einwirkung von Natrium auf Propionsäureester erhalten und deren Constitution neuerdings von A. Hantzsch und O. Wohlbrück festgestellt wurde[2]).

Ber. für $CH_3 . \underset{\underset{CONH_2}{\vert}}{CH} . CO . CH_2 . CH_3$		Gefunden	
C	55.8	55.7	55.4 pCt.
H	8.5	9.0	9.2 »
N	10.9	11.0	11.0 »

Diese Verbindung ist natürlich nicht als präexistirend in dem Reactionsproducte anzunehmen, vielmehr als das Product der Einwirkung des Wassers auf das nach Gleichung:

$$CH_3 . CH_2 . CN + Cl . CO . CH_2 . CH_3 = HCl + CH_3 . \underset{\underset{CN}{\vert}}{CH} . CO . CH_2 . CH_3$$

bei der Reaction zunächst entstehende Nitril zu betrachten.

Dass die in Rede stehende Verbindung, welche bei Behandlung mit Quecksilberoxyd eine krystallisirende Quecksilberverbindung liefert und schon in der Kälte mit Kalilauge Ammoniak entwickelt, das Amid einer Propionylpropionsäure darstellt, dafür spricht auch ihr Verhalten beim Erwärmen mit einem Gemisch gleicher Theile Wasser und Schwefelsäure, wodurch sie, als der Reihe der β-Ketonsäuren angehörende Verbindung, glatt und leicht, unter Bildung von Ammonsulfat, der »Säurespaltung« unterliegt, indem dabei nur Propionsäure entsteht. Das aus der so erhaltenen Säure dargestellte Baryumsalz enthielt lufttrocken 5.6 pCt. Wasser und nach dem Entwässern 47.9 pCt. Baryum.

Ber. für propionsaures Baryum	
H_2O	6.0 pCt.
Ba	48.4 »

Weitere Mittheilungen über das Verhalten von Fettsäurenitrilen gegen Säurechloride bei Gegenwart von Aluminiumchlorid behalten wir uns vor.

[1]) Diese Berichte X, 699.
[2]) Diese Berichte XX, 1320.

287. Emil Erwig und Wilhelm Koenigs: Ueber Acetylderivate der Chinasäure.

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

(Eingegangen am 8. Juni.)

Fittig und Hillebrand[1]) wiesen zuerst das Vorhandensein von vier alkoholischen Hydroxylen in der Chinasäure nach, indem sie durch Kochen von Chinasäureäthyläther mit Essigsäureanhydrid den Tetracetylchinasäureäther darstellten. Bald darauf beschrieb dann Hesse[2]) unter dem Namen Tetracetylchinid einen krystallisirten Körper, welchen er durch zehnstündiges Erhitzen von Chinasäure mit Essigsäureanhydrid im Einschmelzrohr auf 170° erhalten hatte, und für welchen er aus den Resultaten der Verbrennung sowie der Verseifung die Formel $C_7H_8(C_2H_3O)_4O_5$ ableitete. Hesse[3]) hatte früher durch Erhitzen von Chinasäure $C_7H_{12}O_6$ für sich auf 220—250° ein Anhydrid derselben dargestellt, das sogen. Chinid, $C_7H_{10}O_5$, welches leicht wieder in die ursprüngliche Säure zurückgeführt werden kann, und er betrachtete nun die neue Verbindung als ein vierfach acetylirtes Chinid. Da die Chinasäure aber nachweislich ein Carboxyl und vier alkoholische Hydroxylgruppen enthält, so schien uns die Bildung eines Tetracetylchinids schwer verständlich, welche Annahme man auch über die Constitution des Chinids machen möge.

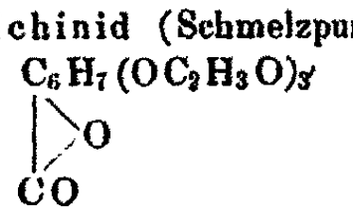
Dieser Widerspruch, sowie bisher noch nicht abgeschlossene Versuche, welche die Abspaltung von Kohlensäure und Darstellung des der Säure zu Grunde liegenden Tetraoxyhexahydrobenzols bezweckten, veranlassten uns, das Verhalten von Chinasäure gegen Essigsäureanhydrid unter verschiedenen Bedingungen zu untersuchen. Wir sind dabei zu folgenden Resultaten gelangt:

Kocht man Chinasäure mit 7 Theilen Essigsäureanhydrid, so entsteht als Hauptproduct ein Triacetylchinid vom Schmelzpunkt 132°. Erhitzt man dieses oder erhitzt man Chinasäure direct mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 240°, so bildet sich in guter Ausbeute ein isomeres Triacetylchinid vom Schmelzpunkt 139°, welches wir zum Unterschied von der erstgenannten, bei 132° schmelzenden Verbindung als Isotriacetylchinid bezeichnen wollen. Beide Verbindungen sind in kalter verdünnter Soda unlöslich. Für beide ergaben Bestimmungen nach dem Raoult'schen Verfahren dieselbe Moleculargrösse $C_7H_7(OC_2H_3O)_3O_3$. Sie sind demnach zu betrachten als dreifach acetylirte Lactone der Chinasäure. Nach der Lieber-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 198, 194.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 200, 233.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 110, 335.

mann'schen Methode — durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat — erhält man als Hauptproduct wieder Triacetylchinid vom Schmelzpunkt 132°. Wesentlich anders verläuft dagegen die Acetylirung nach dem Verfahren, welches zuerst von Franchimont (diese Berichte XII, S. 2059) bei den Kohlehydraten, bei Cellulose, Mannit u. s. w. und neuerdings von Maquenne (Bull. soc. chim. 48, S. 54 und 719) beim Inosit, bei Schleim- und Zuckersäure mit schönem Erfolg angewandt worden ist, und welches in der Regel in glatter Weise die höchsten Acetylirungsstufen liefert. In der That geht denn auch die Chinasäure unter diesen Bedingungen, d. h. beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und einem Körnchen geschmolzenen Chlorzinks, fast quantitativ in Tetracetylchinasäure über, welche sich leicht in den von Fittig und Hillebrand entdeckten Tetracetylchinasäureäther verwandeln lässt. Erhitzt man endlich nach der Vorschrift von Hesse Chinasäure mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 170°, so bildet sich ein Gemenge von Triacetylchinid und Tetracetylchinasäure.

Triacetylchinid (Schmelzpunkt 132°)

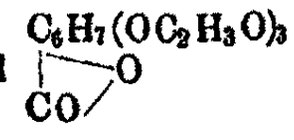


10 g Chinasäure wurden mit 70 ccm Essigsäureanhydrid mehrere Stunden unter Rückfluss gekocht, dann wurde die gebildete Essigsäure sowie die Hauptmenge des Säureanhydrides abdestillirt und zur Befreiung von dem Rest desselben der Rückstand in einer Schale auf dem Wasserbade zunächst für sich und dann wiederholt unter Zusatz von absolutem Alkohol abgedampft, bis der Geruch nach Essigsäure fast ganz verschwunden war. Der krystallinische Rückstand wurde einige Male mit geringen Mengen kalten Aethers ausgezogen, welcher eine harzige Substanz aufnahm und dann wiederholt aus kochendem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, bis die beim Erkalten sich ausscheidenden farblosen Krystalle den constant bleibenden Schmelzpunkt 132° zeigten. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 8 g. Zur Analyse und Verseifung wurde die Verbindung bei 100° getrocknet.

0.2062 g gaben 0.3912 g Kohlensäure und 0.1018 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{16}O_8$
C	51.74	52.00 pCt.
H	5.48	5.33 »

Noch deutlicher als die Analyse spricht das Resultat der Verseifung dafür, dass in der That ein Triacetylchinid



vorliegt. Zur Verseifung kochten wir 0.300 g Substanz mit 60 ccm $^1/_{10}$ Normalkalilauge 7 Stunden am Rückflusskühler; nach dem Erkalten wurde mit Zehntel-Normalsalzsäure zurücktitrirt bis zum Eintritt neutraler Reaction unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator. Es wurden dazu 20.1 ccm $^1/_{10}$ Normalsalzsäure verbraucht. Die Verseifung hatte also 39.9 ccm $^1/_{10}$ Normalkalilauge beansprucht entsprechend 0.2234 g Kalilauge oder 74.46 pCt. Kalilauge während 74.66 pCt. Kalilauge der Theorie nach erforderlich gewesen wären.

Von der Brauchbarkeit der von uns angewandten Verseifungsmethode hatten wir uns vorher dadurch überzeugt, dass wir eine abgewogene Menge Chinasäure mit einer in beträchtlichem Ueberschuss befindlichen, abgemessenen Menge Zehntel-Normalkalilauge 6—7 Stunden lang kochten; beim Zurücktitriren konnten wir dann constatiren, dass genau die der angewandten Chinasäure äquivalente Menge Kali zur Neutralisation erforderlich war.

Das Triacetylchinid löst sich schwer in Wasser, Alkohol und Aether von gewöhnlicher Temperatur, in kochendem Wasser dagegen und namentlich in kochendem Alkohol ist es leicht löslich. Die aus heissem Wasser umkrystallisirte Substanz zeigte ebenfalls den Schmelzpunkt 132°. In kalter Sodalösung sowie in Schwefelkohlenstoff ist die Verbindung kaum löslich.

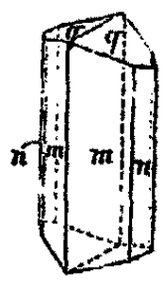
Der Liebenswürdigkeit des Hrn. Dr. Muthmann verdanken wir die krystallographischen Messungen der beiden Triacetylchinide. Die bei 132° schmelzende aus alkoholischer Lösung gewonnene Verbindung krystallisirt im rhombischen System a : b : c = 0.55812 : 1 : 0.38754.

»Beobachtete Formen:

$$m = (110)\ \infty P,\ q = (011)\ \breve{P}\infty,\ n = (120)\ \infty \breve{P}2.$$

Nach der Verticalaxe gestreckt; die Prismenflächen waren an allen Krystallen in ihrer Ausbildung gestört und sehr oft die zu einander gehörigen nicht parallel. Namentlich gilt dies von (120).

	Gemessen		Berechnet	
(110) : ($1\bar{1}0$)	* 58°	20'	—	
(011) : ($0\bar{1}1$)	* 42°	22'	—	
(110) : (120)	18½°	appr.	18°	59'
(110) : (011)	79°	51'	79°	59'
(120) : (011)	74°	23'	74°	32'



Farblos, durchsichtig, stark glänzend und lichtbrechend, schwache Doppelbrechung. Optische Axenebene ist die Basis (001); durch die Prismenflächen sieht man im Polarisationsapparat ganz am Rand des Gesichtsfeldes eine optische Axe austreten«.

Bestimmungen der Molecnlargrösse, welche wir nach Raoult in Eisessiglösung mittelst des Beckmann'schen Apparates ausführten, ergaben folgende Resultate:

Triacetylchinid. Schmelzpunkt 132°.

In 100 Theilen Eisessig gelöst	Gefrierpunkts-Erniedrigung	Molecnlargewicht gefunden	Molecnlargewicht berechnet
0.5305	0.07	295	300
1.304	0.17	299	
1.773	0.23	301	

Iso-Triacetylchinid (Schmp. 139°) $C_6H_7(OC_2H_3O)_3$ $\diagdown O$ $CO\diagup$

Wir erhielten dasselbe an Stelle des erwarteten acetylirten Tetraoxyhexahydrobenzols, als wir Chinasäure mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr zuerst einige Zeit auf 170° und dann längere Zeit so hoch erhitzten, bis Kohlensäureabspaltung stattfand, was bei 240—250° der Fall war. Das Reactionsproduct wurde in ähnlicher Weise behandelt wie der durch Kochen mit Essigsäureanhydrid erhaltene Körper. Zur Reinigung wurde die nach dem Abdampfen zurückbleibende Substanz ausser mit kaltem Aether noch mit kochendem Schwefelkohlenstoff extrahirt und der Rückstand dann wiederholt aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute an reiner, bei 139° schmelzender Substanz betrug 50 pCt. der angewandten Chinasäure. Dieselbe Verbindung bildet sich auch, wenn man das Triacetylchinid vom Schmelzpunkt 132° mit Essigsäureanhydrid mehrere Stunden auf 240° erhitzt oder wenn man Chinasäure erst einige Stunden mit überschüssigem Essigsäureanhydrid kocht und dann die betreffende Lösung im geschlossenen Rohr auf 240° erhitzt. Die Verbindung wurde bei 100° getrocknet.

0.2491 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0.1198 g Wasser und 0.4715 g Kohlensäure; ferner 0.3019 g Isotriacetylchinid von einer zweiten Darstellung gaben 0.1457 g Wasser und 0.5750 g Kohlensäure.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{13}H_{16}O_8$
C	51.62	51.93	52.00 pCt.
H	5.34	5.36	5.33 »

Die Verseifung wurde ebenso ausgeführt wie die der isomeren Verbindung. 0.300 g Isotriacetylchinid brauchten dazu 39.8 ccm Zehntel-Normalkali, entsprechend 0.2229 g Kalilauge oder 74.30 pCt., während 74.66 pCt. der Theorie nach erforderlich wären.

Das Isotriacetylchinid wird von verdünnter kalter Sodalösung kaum aufgenommen. Auch gegen die anderen Lösungsmittel zeigt es ein der isomeren Verbindung durchaus ähnliches Verhalten. Es unterscheidet sich von diesem ausser durch den Schmelzpunkt in der Krystallform.

Nach den Messungen des Hrn. Dr. Muthmann sind die aus alkoholischer Lösung gewonnenen Krystalle des Isotriacetylchinids hemimorph und gehören dem monosymmetrischen System an.

Die Raoult'schen Moleculargewichtsbestimmungen führen auch hier wieder zur einfachen Moleculargrösse.

Isotriacetylchinid. Schmelzpunkt 139°.

In 100 Theilen Eisessig gelöst	Gefrierpunkts-Erniedrigung	Moleculargewicht gefunden	Moleculargewicht berechnet
1.484	0.21	276	300
1.858	0.25	290	
3.008	0.40	293	

Tetraacetylchinasäure, $C_6H_7(OC_2H_3O)_4CO_2H$.

5 g Chinasäure wurden mit 20 ccm Essigsäureanhydrid und einem erbsengrossen Stückchen Chlorzink erhitzt; die Chinasäure löst sich dabei in wenig Augenblicken unter stürmischem Aufkochen. Nachdem die erste Reaction vorüber ist, wird noch kurze Zeit, 10 bis 15 Minuten, gekocht und dann die schwach gelblich gefärbte Lösung in einer Porcellanschale auf dem Wasserbade zuerst für sich und später nach Zusatz von Alkohol zur Trockene gedampft. Es bleibt eine dickflüssige Masse, welche zur Befreiung von Chlorzink mit der drei- bis vierfachen Menge Wasser versetzt und mit Aether aufgenommen wird. Der wiederholt mit wenig Wasser gewaschenen ätherischen Lösung wird die Tetraacetylchinasäure durch Schütteln mit verdünnter Sodalösung entzogen, während geringe Mengen gleichzeitig gebildeten Triacetylchinids vom Schmelzpunkt 132° im Aether gelöst bleiben. Die Lösung der Tetraacetylchinasäure in Soda wird sofort, nachdem sie von dem Aether getrennt worden ist, mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit einer neuen Portion reinen Aethers aufgenommen. Die ätherische Lösung wird einige Male mit wenig Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Beim Verdampfen des Aethers, welches schliesslich im Vacuumexsiccator geschieht, hinterbleibt die Tetraacetylchinasäure als zäher Syrup, der aber allmählich krystallinisch erstarrt. Die bei 100° getrocknete Masse, welche weisse, krystallinische Krusten darstellte und keinen

scharfen Schmelzpunkt (ca. 130—136°) zeigte, gab bei der Verbrennung und Verseifung Zahlen, welche mit den für Tetraacetylchinasäure berechneten gut übereinstimmen.

0.1590 g Substanz gaben 0.0811 g Wasser und 0.2908 g Kohlensäure.

0.2085 g Substanz gaben 0.1049 g Wasser und 0.3814 g Kohlensäure.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{15}H_{20}O_{10}$
C	49.88	49.88	50.00 pCt.
H	5.66	5.59	5.55 »

0.2848 g Substanz neutralisirten bei der Verseifung 39.5 ccm Zehntel-Normalkalilösung, entsprechend 0.2212 g Kalilauge oder 77.67 pCt., während sich für Tetracetylchinasäure 77.77 pCt. Kalilauge berechnen.

Die Tetracetylchinasäure löst sich schon bei gewöhnlicher Temperatur nicht unerheblich in Wasser, leicht in heissem Wasser, sowie in den meisten indifferenten Lösungsmitteln, nur in Schwefelkohlenstoff ist sie schwer und in Ligroïn fast gar nicht löslich. Von Soda wird sie sehr leicht unter Kohlensäureentwicklung aufgenommen und wird dann durch verdünnte Schwefelsäure wieder harzig abgeschieden. Sie bildet leicht lösliche Salze.

Tetracetylchinasaures Silber $C_{15}H_{19}AgO_{10}$

wurde durch Zusammenreiben der Säure mit kohlensaurem Silber und kaltem Wasser dargestellt und krystallisirte beim Verdunsten der von Silbercarbonat filtrirten Flüssigkeit über Schwefelsäure im Vacuum unter Lichtabschluss in prächtigen, weissen Spiessen. Zur Analyse wurde das Salz von einer geringen Menge freier Tetracetylchinasäure durch Behandlung mit reinem Aether befreit und dann bei 100° getrocknet.

0.2342 g Salz hinterliessen beim Glühen 0.0539 g Silber, entsprechend 23.01 pCt., während 23.07 pCt. Silber verlangt werden.

Das tetracetylchinasaure Silber löst sich leicht in Wasser und in Alkohol, in Aether ist es unlöslich; am Licht färbt es sich rasch gelblich.

Tetracetylchinasäureäthyläther.

Zur Darstellung desselben erwärmten wir 1 g feingepulvertes Silbersalz mit 0.4 g Jodäthyl und 4 ccm Alkohol gelinde im Wasserbade. Sofort schied sich Jodsilber ab und aus der heiss filtrirten Flüssigkeit krystallisirte der Aethyäther aus in kleinen Krystallen. Aus heissem Wasser fiel derselbe beim Erkalten in kleinen farblosen Schüppchen aus, welche den Schmelzpunkt 135° besassen. Von Alkohol und Aether wird die Substanz in der Kälte ziemlich schwer, beim Erwärmen leicht aufgenommen, in kochendem Wasser ist sie gleich-

falls leicht löslich. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung scheiden sich prächtig ausgebildete, glänzende Krystalle aus, welche nach den Messungen von Hrn. Dr. Muthmann identisch sind mit dem von Fittig und Hillebrand durch Acetyliren von Chinasäureäthyläther erhaltenen Körper.

Acetylirung von Chinasäure bei 170°.

Zur Darstellung von Hesse's Tetracetylchinid erhitzten wir 2 g Chinasäure mit 15 ccm Essigsäureanhydrid 10 Stunden lang in geschlossenem Rohr auf 170°. In demselben hatten sich nach dem Erkalten keine körnigen Krystalle abgeschieden, sondern es befand sich darin eine klare fast farblose Flüssigkeit. Ein Theil derselben wurde nach der Vorschrift von Hesse gereinigt und gab dann körnige Krystalle, welche bei 114° anfingen zu erweichen, bei 124° geschmolzen waren und welche überhaupt das Verhalten des von Hesse beschriebenen Tetracetylchinids zeigten, welche sich aber zum Theil in kalter Soda lösten. Die Hauptmenge des Products wurde, nachdem dasselbe zuerst für sich auf dem Wasserbade und dann einige Male unter Zusatz von Alkohol zur Trockene gedampft worden war, in kochendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten schieden sich die farblosen Krystalle des Triacetylchinids in reichlicher Menge aus, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol, sowohl wie aus heissem Wasser den constant bleibenden Schmelzpunkt 132° zeigten. Die alkoholische Mutterlauge enthielt ziemlich viel Tetracetylchinasäure, welche durch Lösen in Soda von Triacetylchinid getrennt und durch Fällen mit Schwefelsäure und Extrahiren mit Aether isolirt und durch ihr ganzes Verhalten, sowie durch die Ueberführung in das Silbersalz und den bei 135° schmelzenden Aethyläther identificirt wurde.

Hiernach scheint uns das Tetracetylchinid, welches Hesse durch zehnstündiges Erhitzen von Chinasäure mit Essigsäureanhydrid auf 170° und Behandlung des zur Trockene gedampften Reactionsproductes mit kochendem Wasser erhalten hat, ein Gemenge gewesen zu sein von Triacetylchinid und Tetracetylchinasäure.

Die Ueberführung der Chinasäure in das prächtig krystallisirte und leicht zu reinigende Triacetylchinid vom Schmelzpunkt 132° erfolgt so glatt, dass dieselbe neben der am meisten charakteristischen Reaction — der Oxydation zu Chinon — für die Identificirung geringer Mengen von Chinasäure geeignet erscheint.

Die beiden Triacetylchinide sind wahrscheinlich γ- resp. δ-Lactone der Chinasäure. In der That scheint diese Säure zwei Hydroxyle zum Carboxyl in der γ- und δ- (*m*- und *p*-) Stellung zu enthalten, da sie beim Eindampfen einer mit Brom versetzten wässrigen Lösung

in Protocatechusäure[1]) übergeht. Für die γ-Stellung eines Hydroxyls zum Carboxyl in der Chinasäure spricht auch die Bildung[2]) von *m*-Chlorbenzoylchlorid beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid. Ein drittes Hydroxyl scheint, beiläufig bemerkt, an das α-Kohlenstoffatom gebunden zu sein, da die Chinasäure nach Art der α-Oxycarbonsäuren unter dem Einfluss concentrirter Schwefelsäure Kohlenoxyd abspaltet unter gleichzeitiger Bildung von Hydrochinondisulfosäure (Hesse, Ann. Chem. Pharm. 110, 195).

---

288. Emil Erwig und Wilhelm Koenigs: Notiz über Pentacetyldextrose.

[Mittheil. aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 8. Juni.)

Der verschiedene Verlauf, welchen die Acetylirung der Chinasäure nimmt, wenn sie unter Mitwirkung von geschmolzenem, essigsaurem Natrium oder aber bei Anwendung einer Spur von Chlorzink erfolgt, veranlasste uns, das Verhalten des Traubenzuckers in dieser Beziehung einer erneuten Prüfung zu unterwerfen.

Nach dem erstern, dem Liebermann'schen Verfahren, bildet sich, wie schon Franchimont[3]) und Herzfeld[4]) beobachteten und wie wir bestätigt fanden, als Hauptproduct Octacetyldiglykose vom Schmelzpunkt 134°. Die zweite Methode scheint von ihrem Urheber Franchimont auch auf den Traubenzucker angewandt[5]), indessen nicht weiter verfolgt worden zu sein. Wenigstens haben wir nirgends genauere Angaben über das bei dieser Reaction entstehende Product finden können. Nach unseren Beobachtungen bildet sich dabei in reichlicher Menge die bisher nicht bekannte, gut krystallisirende Pentacetyldextrose.

Pentacetyldextrose, $C_6H_7(OC_2H_3O)_5O$.

Zur Darstellung derselben wendet man zweckmässig nicht mehr als 5 g reinen, nach Soxhlet's Verfahren dargestellten Traubenzucker auf einmal an. Man löst ein erbsengrosses Körnchen Chlorzink in

---

[1]) Hesse, ferner Fittig und Malcapine, Ann. Chem. Pharm. 168, 111.
[2]) Graebe, Ann. Chem. Pharm. 138, 200.
[3]) Diese Berichte XII, 1940.
[4]) Diese Berichte XIII, 266.
[5]) Diese Berichte XII, 2059; Compt. rend. 92, 1053.

20—22 ccm Essigsäureanhydrid unter Erwärmen und fügt zu der fast kochend heissen Lösung 5 g fein gepulverter Dextrose hinzu. Unter stürmischem Aufkochen löst sich der Zucker in kürzester Zeit auf; zur Vollendung der Reaction kocht man dann noch etwa 10 Minuten am Rückflusskühler. Die schwachgelblich gefärbte Lösung wird dann auf dem Wasserbade in einer Schale zuerst für sich und später unter zweimaligem Zusatz von Alkohol eingedampft, bis der Geruch nach Essigsäure nahezu verschwunden ist. Der Rückstand wird in wenig heissem Alkohol gelöst, die beim Erkalten krystallinisch erstarrte Masse mit kaltem Wasser gewaschen und auf's Filter gebracht zur Entfernung von Chlorzink und Essigsäure. Schliesslich wird die Substanz unter Zusatz von etwas Thierkohle etwa vier Mal aus kochendem, absolutem Alkohol umkrystallisirt, bis die beim Erkalten ausfallenden Krystalle den constant bleibenden Schmelzpunkt 111—112° zeigen. Mit Leichtigkeit erhält man so aus dem Traubenzucker 60 pCt. der richtig schmelzenden Pentacetylverbindung. Aus den eingedampften Mutterlaugen lassen sich durch nochmaliges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und etwas Chlorzink noch weitere Mengen derselben erhalten. Wesentlich für eine gute Ausbeute scheint auch gerade der stürmische Verlauf der Acetylirung zu sein. Wenigstens beobachteten wir, dass bei Acetylirung von 20 g Traubenzucker, die wir, um die Reaction nicht zu heftig werden zu lassen, etwa eine halbe Stunde im Wasserbade mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink erwärmt und schliesslich kurze Zeit gekocht hatten, hauptsächlich Octacetyldiglycose entstanden war.

Die Pentacetyldextrose wurde zur Verbrennung und Verseifung bei 100° getrocknet.

0.2051 g Substanz gab 0.3690 g Kohlensäure und 0.1049 g Wasser.

0.1538 g Pentacetyldextrose einer zweiten Darstellung lieferte 0.2771 g Kohlensäure und 0.0807 g Wasser.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{16}H_{22}O_{11}$
C	49.07	49.14	49.23 pCt.
H	5.68	5.83	5.64 »

Da Octacetyldiglycose und Pentacetyldextrose fast genau dieselbe procentische Zusammensetzung haben, so kann nur die Verseifung entscheiden, da sich für die beiden Formeln eine Differenz von etwa 6 pCt. Essigsäure berechnet.

Nachdem wir uns überzeugt hatten, dass 50 ccm Zehntelnormalschwefelsäure auch nach 5stündigem Kochen mit 0.2 g Traubenzucker nicht mehr als 50 ccm Zehntelnormalkalilauge zur Neutralisation erfordern, kochten wir eine abgewogene Menge der Acetylverbindung mit einem abgemessenen Volum Zehntelnormalschwefelsäure 5 Stunden am Rückflusskühler und bestimmten die Menge der nach der Verseifung

vorhandenen Säuren durch Titriren mit Zehntelnormalkalilauge unter Anwendung von Phenolphtalein als Indicator.

0.2058 g Substanz erforderten nach 5stündigem Kochen mit 70ccm Zehntelnormalschwefelsäure 96.4 ccm Zehntelnormalkalilauge zur Neutralisation. Die Differenz 26.4 ccm entspricht einer Menge von 76.97 pCt. Essigsäure, während sich für Pentacetyldextrose 76.92 pCt. berechnen.

0.1751 g Acetylderivat einer zweiten Darstellung beanspruchten nach fünfstündigem Kochen mit 50 ccm Zehntelnormalschwefelsäure 72.3 ccm Zehntelnormalkalilauge, entsprechend 76.41 pCt. Essigsäure (berechnet 76.92 pCt.).

Man darf hiernach die bei 111—112° schmelzende Verbindung als Pentacetyldextrose ansprechen. Dieselbe krystallisirt aus heissem Alkohol in feinen, weissen Nadeln, welche, an der Luft getrocknet, auch bei 100° nichts an Gewicht verloren. Sie besitzen einen schwach bitteren Geschmack.

In kaltem Alkohol ist die Substanz ziemlich schwer löslich; von Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig wird sie leicht aufgenommen, ebenso von kochendem Alkohol. In Wasser, Schwefelkohlenstoff und Ligroïn ist sie schwer löslich. Aus heisser Ligroïnlösung scheidet sie sich in feinen, verfilzten Nädelchen ab.

Sie reducirt Fehling'sche Lösung beim Kochen sehr rasch. In Chloroform gelöst, zeigte die Substanz starke Drehung nach rechts. Eine Lösung in aldehydfreiem Aether bleibt beim Schütteln mit wässriger fuchsinschwefliger Säure farblos. Phenylhydrazin, in dem gleichen Volum 50procentiger Essigsäure gelöst, wirkt auf eine alkoholische Lösung der Pentacetyldextrose auch bei einstündigem Erwärmen im Wasserbade schwer ein.

Phosphorpentachlorid greift das in trockenem, siedendem Chloroform gelöste Acetylderivat gar nicht an. Erwärmt man ein inniges Gemenge der beiden Substanzen ohne Chloroform auf 110—112°, so tritt Reaction ein, indessen haben wir bisher noch kein krystallisirtes, gechlortes Derivat erhalten können. Beim Erwärmen mit Kaliumbichromat und Eisessig im Wasserbade verbrennt die Pentacetyldextrose allmählich.

Octacetyldiglycose, $O<\begin{matrix}C_6H_7(OC_2H_3O)_4O\\C_6H_7(OC_2H_3O)_4O\end{matrix}$.

Wir stellten dieselbe dar durch Erwärmen von Traubenzucker mit wasserfreiem Natriumacetat und 5 Theilen Essigsäureanhydrid im Wasserbade. Erst nach achtmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol stellte sich der Schmelzpunkt constant bei 134° ein, sowie ihn schon Herzfeld (l. c.) angegeben hat. Wir haben von der bei 100° getrockneten Substanz eine Verbrennung und Verseifung ausgeführt.

0.1885 g Substanz gab 0.3393 g Kohlensäure und 0.0982 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{28}H_{38}O_{19}$
C	49.1	49.56 pCt.
H	5.8	5.6 »

0.2217 g Substanz erforderten nach fünfstündigem Kochen mit 50 ccm Zehntelnormalschwefelsäure zur Neutralisation 76.1 ccm Zehntelnormalkalilauge, entsprechend 70.68 pCt. Essigsäure, während sich für Octacetyldiglycose 70.79 pCt. berechnen.

Reine Octacetyldiglycose lässt sich durch halbstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid und etwas Chlorzink in Pentacetyldextrose überführen.

Die einzigen krystallisirten Derivate des Traubenzuckers, welche das Vorhandensein von fünf Hydroxylen in demselben direct beweisen, waren bisher die Acetochlorhydrose, $C_6H_7O(OC_2H_3O)_4Cl$, und die Acetonitrose, $C_6H_7O(OC_2H_3O)_4(ONO_2)$, welche beide indessen nach den Angaben ihres Entdeckers Colley nicht leicht krystallisirt zu erhalten sind. Diesen beiden Verbindungen schliesst sich nun als weiteres Argument für die Fünfatomigkeit des Traubenzuckers die gut krystallisirende Pentacetyldextrose an. Da dieselbe in befriedigender Ausbeute entsteht und leicht zu reinigen ist, so kann die Bildung derselben wohl in vielen Fällen neben den sonstigen characteristischen Eigenschaften und Reactionen des Traubenzuckers zur Identificirung dieses wichtigen und weit verbreiteten Kohlehydrats dienen.

---

289. Th. Zincke und O. Kegel: Ueber die Einwirkung von Chlor auf Phlorogluoin.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 12. Juni.)

Erste Mittheilung.

Allgemeines.

Die Einwirkung von Chlor auf Phloroglucin ist bis jetzt nur wenig und in keiner Weise eingehend untersucht worden.

Die ersten hier zu erwähnenden Versuche haben Hlasiwetz und Habermann[1]) ausgeführt; dieselben arbeiteten mit einer wässrigen Lösung von Phloroglucin und erhielten als einzig fassbares Product Dichloressigsäure. Der stattfindende Vorgang wird durch die Gleichung

$$C_6H_6O_3 + 3H_2O + 12Cl = 3CHCl_2COOH + 6HCl$$

[1]) Ann. Chem. Pharm. 155, 132.

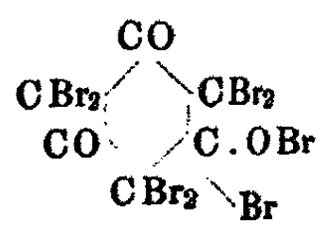
ausgedrückt und dabei der Vermuthung Raum gegeben, dass das Phloroglucin kein Phenol, sondern ein Aldehyd $C_6^{III}H_3(COH)_3$ sei.

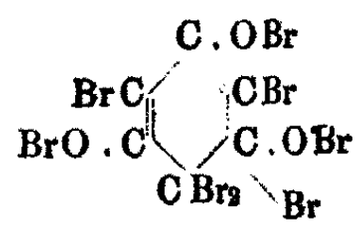
Es war in der That damals kaum möglich, die Einwirkung des Chlors richtig zu deuten, um so weniger als das Hauptproduct der Reaction das symmetrische Tetrachloraceton: $CHCl_2-CO-CHCl_2$ vollständig übersehen wurde.

Später haben Hazura und Benedikt[1]) die Einwirkung von Chlor in essigsaurer Lösung untersucht und dabei nur das Trichlorphloroglucin erhalten, wenigstens erwähnen sie kein anderes Reactionsproduct. Zu einem ähnlichen Resultat kam Webster[2]) als er wasserfreies Phloroglucin anwandte und die Einwirkung bei Gegenwart von Tetrachlorkohlenstoff vor sich gehen liess. Das Trichlorphloroglucin selbst lieferte ihm dann unter dem Einfluss von Chlor gechlorte Essigsäuren namentlich Trichloressigsäure und Chloraldehyde.

Interessanter sind in mancher Beziehung die bei der Einwirkung von Brom erhaltenen Resultate, vor allen verdienen die Beobachtungen von Hazura und Benedikt[3]) Erwähnung. Wie die Genannten fanden, entsteht, wenn Brom auf eine sehr verdünnte wässrige Lösung von Phloroglucin (1:2000) einwirkt, eine Verbindung C_6HBr_9O (Phlorobromin), welche ihre Bildung einer tiefer eingreifenden Reaction verdankt und mit dem Phloroglucin nicht mehr in nahem Zusammenhang steht, während bei Anwendung einer concentrirten Lösung (1:100) neben diesem Phlorobromin sich noch zwei andere Körper bilden, von denen der eine nach der Formel $C_6Br_8O_3$ zusammengesetzt sein soll; bei der Reduction mit schwefliger Säure liefert er Tribromphloroglucin, beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure eine Verbindung $C_6H_6Cl_3(OH)_3$, könnte also noch ein Phloroglucinderivat im engeren Sinne sein.

Ist dieses thatsächlich der Fall, enthält die fragliche Verbindung noch den sechsgliedrigen Ring, so könnte sie als ein Beweis für die Existenz der Halogenoxylverbindungen, an welcher wir bis jetzt noch immer zweifeln, verwendet werden; es würden dann Formeln, wie die folgenden in Betracht kommen:





[1]) Monatshefte 6, 702.
[2]) Chem. Soc. Journ. 47, 423.
[3]) Monatshefte 6, 702.

Wir halten es indessen für möglich, dass in dieser Verbindung der Ring bereits gesprengt ist und dass bei der Reduction wieder Schliessung eintritt und ein Phloroglucinderivat zurückgebildet wird; unter diesen Voraussetzungen könnte die Formel

$$CBr_3-CO-CBr_2-CO-CBr_2-COBr$$

in Betracht gezogen werden.

Jedenfalls verdient diese Verbindung ein eingehendes Studium und beabsichtigen wir auch, dieselbe mit in den Kreis unserer Untersuchungen über Ketochloride und -bromide zu ziehen. Zunächst aber haben wir die Einwirkung von Chlor auf Phloroglucin studirt, einerseits weil über Bildung und Verhalten von Ketochloriden aus Phenolen uns bereits manche Erfahrungen zu Gebote stehen, andererseits, weil wir in allen Fällen, wo vergleichende Versuche angestellt werden konnten, fanden, dass die Einwirkung von Chlor rascher und glatter verläuft, als die von Brom. Das ist auch hier der Fall; es bietet keine besonderen Schwierigkeiten, das Phloroglucin in das theoretisch vorauszusehende Hexachlortriketon

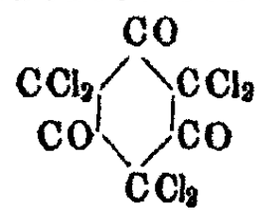
$$\begin{array}{ccccc} CO & - & CCl_2 & - & CO \\ | & & & & | \\ CCl_2 & - & CO & - & CCl_2 \end{array}$$

überzuführen, sobald nur die richtigen Bedingungen eingehalten werden; schwieriger ist allerdings die weitere Behandlung dieses interessanten Körpers.

Erschwert wurden unsere Versuche anfangs dadurch, dass wir von reinem Phloroglucin ausgehen mussten, dessen Darstellung in grösseren Mengen aus dem sogenannten reinen Phloroglucin des Handels, welches noch etwa 10 pCt. Verunreinigungen enthält, keineswegs ganz leicht ist; später als wir die Verhältnisse ausreichend übersehen konnten, haben wir stets das Handelsproduct angewandt [1]).

Die Ueberführung des Phloroglucins in das oben erwähnte

Hexachlortriketon



gelingt aber nur bei Ausschluss von Wasser, das Phloroglucin muss sorgfältig getrocknet und die Einwirkung des Chlors bei Gegenwart von Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff vorgenommen

[1]) Die in diesen Berichten XXI, 491 (Anmerkung) erwähnten vorläufigen Versuche sind mit dem für rein gehaltenen käuflichen Phloroglucin ausgeführt worden und haben zu irrthümlichen Auffassungen geführt. Die erwähnte schwer lösliche Verbindung stammt aus den Verunreinigungen, ein Chlorid $C_6Cl_4H_2O_3$ entsteht nicht.

werden. Als erstes fassbares Product entsteht Trichlorphloroglucin, $C_6Cl_3(OH)_3$, welches durch die weitere Einwirkung von Chlor in das Hexachlortriketoderivat übergeht, indem jede Gruppe: $OHC=CCl$ sich in $CO-CCl_2$ umwandelt. Ob Bildung von Zwischenproducten:

stattfindet oder ob die Umwandlung der drei C.OH-Gruppen gleichzeitig erfolgt, haben wir bis jetzt nicht constatiren können; entstehen dieselben, so gehen sie jedenfalls sehr leicht in das Endproduct über und werden schwer zu erhalten sein.

Wendet man soviel Chlor an als zur Bildung jener Verbindungen nöthig ist, so bleibt immer Phloroglucin unverändert und es entsteht das Hexachlortriketon[1]); es beruht dieses jedenfalls darauf, dass das zunächst sich bildende Trichlorphloroglucin leichter in Chloroform löslich ist als das Phloroglucin selbst. Aber auch bei Anwendung von wasserfreiem Trichlorphloroglucin sind wir nicht zum Ziel gelangt, ein Theil desselben blieb unverändert und wir erhielten ein der angewandten Menge Chlor annähernd entsprechendes Quantum Hexachlortriketon; die zunächst entstehenden niederen Ketochloride werden also rascher vom Chlor angegriffen wie das Trichlorphloroglucin.

Die Angaben von Webster (vergl. oben), dass bei der weiteren Chlorirung von Trichlorphloroglucin bei Gegenwart von Tetrachlorkohlenstoff gechlorte Essigsäuren und Chloraldehyde entstehen, müssen auf irrthümlichen Beobachtungen beruhen; vielleicht hat Webster kein wasserfreies Trichlorderivat angewendet, wodurch sich wenigstens die Bildung der Chloressigsäuren erklären würde.

Selbstverständlich ist auch eine glatte Ueberführung des Phloroglucins in das Trichlorsubstitutionsproduct nicht möglich; gleichgültig welches Lösungsmittel man anwendet, stets bildet sich zugleich die Hexachlortriketoverbindung resp. die Zersetzungsproducte derselben.

Das Hexachlortriketo-R-hexylen oder Hexamethylen zeichnet sich hauptsächlich dadurch aus, dass es ausserordentlich leicht zersetzt wird, schon beim Zusammenbringen mit Wasser tritt Spaltung des sechsgliedrigen Ringes ein, aber nicht wie man nach den Ver-

[1]) Aus 20 g Phloroglucin und 45 g Chlor (1 Mol.: 4 Mol.) erhielten wir z. B. 25 g Hexachlortriketon, während sich für die angewandte Menge Chlor 32 g berechnen.

suchen von Hlasiwetz und Habermann glauben sollte, in 3 Mol. Dichloressigsäure; die Spaltung vollzieht sich vielmehr nach der Gleichung:

$$C_6Cl_6O_3 = \underbrace{CCl_2HCOOH}_{\text{Dichloressigsäure}} + \underbrace{C_4Cl_4H_2O}_{\text{Tetrachloraceton.}} + CO_2$$

Der Verlauf dieser Reaction muss wohl in folgender Weise interpretirt werden: der sechsgliedrige Ring wird unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser gespalten, es entsteht eine β-Ketonsäure (Gleichung I), diese verliert sofort Kohlensäure und geht in ein Diketon über (Gleichung II), welches mit Wasser in Tetrachloraceton und Dichloressigsäure zerfällt (Gleichung III).

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} CCl_2-CO-CCl_2 \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CO-CCl_2-CO \end{array} + H_2O$$
$$= CHCl_2-CO-CCl_2-CO-CCl_2-COOH.$$

$$\text{II.}\quad CHCl_2-CO-CCl_2-CO-CCl_2-COOH$$
$$= CHCl_2-CO-CCl_2-CO-Cl_2H + CO_2.$$

$$\text{III.}\quad CHCl_2-CO-CCl_2-CO-CCl_2H + H_2O$$
$$= CHCl_2-CO-CHCl_2 + CHCl_2-COOH.$$

Es ist aber auch möglich, dass die Spaltung des Ringes an zwei Stellen gleichzeitig erfolgt, neben $\begin{array}{l} CCl_2H \\ | \\ COOH \end{array}$ sich $\begin{array}{l} OHCO-CCl_2 \\ \qquad\qquad | \\ HCCl_2-CO \end{array}$ bildet und letzteres nun erst in Kohlensäure und Tetrachloraceton zerfällt.

Eine gleichmässige Spaltung des Ringes, sei es, dass 3 Mol. Dichloressigsäure entstehen oder dass Tetrachloraceton neben Dichlormalonsäure sich bildet, scheint auch als Nebenreaction nicht einzutreten. Wir hätten dann entweder eine grössere Menge von Dichloressigsäure erhalten müssen, wie der obigen Gleichung entspricht, was bei den bezüglichen Versuchen nicht der Fall war oder aber bei Anwendung von Alkohol an Stelle von Wasser zur Spaltung die Bildung von Dichlormalonsäureäther beobachten müssen. Denn wenn auch die freie Säure möglicherweise leicht in Kohlensäure und Dichloressigsäure zerfällt, der Aether derselben wird jedenfalls beständig sein.

Bei der Einwirkung von Alkohol auf das Hexachlortriketon erhielten wir nun, ohne dass Kohlensäure frei wurde, neben kleinen Mengen von Tetrachloraceton und Dichloressigsäureäther eine ätherartige Verbindung, deren Natur noch nicht aufgeklärt ist, welche aber keinesfalls Dichlormalonsäureäther ist, es liegt hier wahrscheinlich ein weiteres Umwandlungsproduct des Aethers der in Gleichung I erwähnten sechsgliedrigen β-Ketonsäure vor.

Mit Anilin reagirt das Hexachlortriketo-R-hexylen leicht unter Bildung fester, gut krystallisirender Körper, deren Studium vielleicht weitere Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Wirkungsweise des Alkohols geben wird.

Sehr glatt verläuft die Reaction mit Zinnchlorür, man erhält Trichlorphloroglucin und darf die Bildung desselben neben dem geschilderten Verhalten gegen Wasser als ein wichtiger Beweis für die angenommene Constitutionsformel des Hexachlortriketons angesehen werden.

Aus dem oben Gesagten ergiebt sich auch der Verlauf der Einwirkung von Chlor auf Phloroglucin in essigsaurer oder in wässriger Lösung, resp. wenn dasselbe in wasserhaltigem Zustande (2 Mol. Wasser = 22 pCt. enthaltend) verwendet wird. In letzterem Falle gelingt es auch bei Anwendung von Chloroform nur schwierig, das Hexachlortriketon zu fassen, noch weniger, wenn in essigsaurer Lösung gearbeitet wird; während des Einleitens von Chlor kann man deutlich das Fortgehen von Kohlensäure bemerken und leicht lassen sich grössere Mengen von Tetrachloraceton aus dem Reactionsproduct isoliren.

Günstiger sind im letzteren Fall die Ergebnisse bei Anwendung von wasserfreiem Material; die Einwirkung vollzieht sich, da das Phloroglucin in Eisessig ziemlich löslich ist, rasch, aber die im Eisessig enthaltene Menge Wasser reicht doch aus, um die Ausbeute herabzudrücken.

Chlorirt man in wässriger Lösung, so tritt zunächst Abscheidung von Trichlorphloroglucin ein, bei weiterem Einleiten löst sich dasselbe, während Kohlensäure entweicht, und die Lösung enthält nun annähernd auf 1 Mol. Phloroglucin bezogen 1 Mol. Dichloressigsäure und 1 Mol. Tetrachloraceton.

Aus diesen letzteren Beobachtungen darf man gewiss den Schluss ziehen, dass auch in wässriger Lösung als Endproduct der Einwirkung von Chlor das Hexachlortriketo-R-hexylen entsteht, welches aber durch das vorhandene Wasser sofort in der besprochenen Weise zersetzt wird. Von einer Ueberführung des Phloroglucins in Dichloressigsäure, entsprechend der Gleichung:

$$C_6H_3(OH)_3 + 12Cl + 3H_2O = 3CH_2ClCOOH + 6HCl$$

kann nicht mehr die Rede sein. Möglich ist es aber, dass nicht das Keton selbst, sondern ein Hydrat desselben entsteht, indem die Reaction durch Addition von 3 Mol. unterchloriger Säure an das Trichlorphloroglucin und nicht durch Aufnahme von 3 Mol. Chlor und Abspaltung von 3 Mol. Salzsäure erfolgt.

$$\begin{array}{l} OH.C{=}CCl{-}\!\!-\!\!COH \\ \quad\;\; | \qquad\qquad \| \\ ClC{=}C.OH{-}CCl \end{array} + 3HClO = \begin{array}{l} (OH)_2C{-}CCl_2{-}\!\!-\!\!C(OH) \\ \quad\;\; | \qquad\qquad\quad | \\ Cl_2C{-}C(OH)_2{-}CCl_2 \end{array}.$$

Experimenteller Theil.

Hexachlortriketo-R-hexylen,

$$\begin{array}{ccccc} CO & — & CCl_2 & — & CO \\ | & & & & | \\ CCl_2 & — & CO & — & CCl_2 \end{array}.$$

Zur Darstellung dieser Verbindung kann man das sogenannte reine Phloroglucin des Handels benutzen; dasselbe wird im Vacuum bei 140° getrocknet, mit der zehnfachen Menge Chloroform übergossen und unter Abkühlen ein trockener Chlorstrom eingeleitet, bis die Flüssigkeit stark darnach riecht, wobei man den Apparat so einrichtet, dass die Luftfeuchtigkeit ausgeschlossen wird. Die chlorhaltige Flüssigkeit bleibt mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen, einige Tage stehen und wird, wenn in dieser Zeit der Geruch nach Chlor verschwunden ist, nochmals mit Chlor behandelt. Hierbei geht nur das Phloroglucin in Lösung, die Verunreinigungen (13 pCt. und mehr der trocknen Substanz), welche Chlor aufnehmen, bleiben ungelöst und können durch Filtriren leicht entfernt werden.

Die chlorhaltige Flüssigkeit wird zunächst, um die grösste Menge des Chloroforms zu entfernen, im Wasserbade der Destillation unterworfen und wenn nichts mehr übergeht, der Rückstand aus dem Oelbade im luftverdünnten Raume (18—20 mm Druck) überdestillirt; die ersten Antheile des Destillates enthalten noch Chloroform und werden getrennt aufgefangen, bei 140—145° wechselt man die Vorlage und destillirt bis zu Ende, im Rückstande bleibt eine geringe Menge dunkelbraunen Oels.

Die Ausbeute ist eine gute, sie beträgt 80—90 pCt. der berechneten. Das so dargestellte Hexachlortriketon bildet eine harte, farblose, aus langen flachen Spiessen und breiten Blättern bestehende strahlig krystallinische Masse von eigenthümlich stechendem Geruch. Es schmilzt bei 48° und kocht unter 18—20 mm Druck bei 150—151°; unter gewöhnlichem Druck liegt der Siedepunkt bei 268—269°; in Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist es leicht löslich.

Die Analyse ergab:

I. 0.3259 g gaben 0.2604 g Kohlensäure und 0.0068 g Wasser.
II. 0.126 g lieferten 0.3429 g Chlorsilber.

	Ber. für $C_6Cl_6O_3$	Gefunden
C	21.62	21.79 pCt.
H	0.00	0.23 »
Cl	63.96	63.74 »

Von Zinnchlorür wird das Hexachlortriketon in essigsaurer Lösung glatt zu Trichlorphloroglucin, $C_6Cl_3(OH)_3$, reducirt; wir haben letzteres genau mit dem direct dargestellten verglichen und ausserdem

noch die Acetylverbindung dargestellt. Dieselbe krystallisirt aus verdünnter Essigsäure in rautenförmigen, gestreiften Blättern, welche bei 167—168° schmelzen.

0.1590 g lieferten 0.1918 g Chlorsilber.

Ber. für $C_6Cl_3(OC_2H_3O)_3$		Gefunden
Cl	29.96	29.84 pCt.

Aus Jodkalium macht das Triketon Jod frei, indem ebenfalls Trichlorphloroglucin entsteht, entsprechend der Gleichung:

$$C_6Cl_6O_3 + 3KJ + 3H_2O = C_6Cl_3(OH)_3 + 3J + 3HCl.$$

Verhalten gegen Wasser. Wie schon im allgemeinen Theil erwähnt worden ist, wird das Hexachlortriketon durch Wasser leicht zersetzt; schon beim Liegen an feuchter Luft tritt diese Zersetzung langsam ein; sie verläuft rasch, wenn die Chlorverbindung mit Wasser übergossen wird; es findet dann Entwicklung von Kohlensäure statt, während die Verbindung allmählich in Lösung geht. Diese Lösung enthält Dichloressigsäure und symmetrisches Tetrachloraceton, andere Verbindungen haben wir nicht auffinden können. Zur Trennung der Zersetzungsproducte sättigt man die saure Flüssigkeit mit kohlensaurem Kalk und zieht dann mit Aether aus, worin sich das Tetrachloraceton als Hydrat auflöst und beim Verdunsten des Aethers zurückbleibt. Die Lösung des dichloressigsauren Kalks wird zur Trockne verdampft und der Rückstand durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Eine Erklärung für diese Umsetzung haben wir schon oben gegeben, sieht man von den dort hervorgehobenen Zwischenproducten ab, so kann man, da Nebenreactionen ausgeschlossen erscheinen, die Zersetzung durch die Gleichung:

$$C_6Cl_6O_3 + 2H_2O = CHCl_2COOH + C_3Cl_4H_2O + CO_2$$

ausdrücken.

Bei einem quantitativ durchgeführten Versuch erhielten wir aus 5.2 g des Hexachlortriketons bei der Zersetzung mit Wasser 342 ccm Kohlensäure (berechnet auf 0° und 760 mm Druck), 3.5129 g lufttrockenes Tetrachloracetonhydrat (4 Moleküle Wasser enthaltend) und 2.008 g bei 140° getrockneten dichloressigsauren Kalk; anstatt 100 Theile also 97.7 Theile Kohlensäure, 87 Theile Tetrachloracetonhydrat und 86 Theile dichloressigsauren Kalk.

Der dichloressigsaure Kalk aus Alkohol umkrystallisirt und bei 140° getrocknet, ergab 13.40 pCt. Calcium, während sich 13.51 pCt. berechnen.

Da Verluste bei solchen Versuchen unvermeidlich sind, so kann das Resultat als genügender Beweis für die Richtigkeit obiger Gleichung angesehen werden.

Verhalten gegen Alkohol. Dasselbe wurde hauptsächlich untersucht, um den Verlauf der Einwirkung von Wasser festzustellen, wobei wir voraussetzten, dass Alkohol auf das Ketochlorid in derselben Weise einwirken werde wie Wasser, nur dass an Stelle der Säure ein Aether sich bilde, wie dieses von Küster und Zincke bei dem Hexachlordiketo-R-penten bereits beobachtet worden ist. Wir hofften den Aether $CHCl_2—CO—CCl_2—CO—CCl_2—COOC_2H_5$ zu erhalten, haben die Bildung desselben aber bis jetzt nicht nachweisen können; was wir unter Händen haben, scheinen Umsetzungsproducte desselben zu sein.

Die Einwirkung von Alkohol verläuft, wenn gut gekühlt wird, ohne Entwicklung von Kohlensäure, stets aber entstehen kleine Mengen von Tetrachloraceton und Dichloressigsäureäther, das Hauptproduct ist eine wasserhelle, in Wasser nicht lösliche Flüssigkeit, welche bei 19—20 mm Druck bei 133—134° siedet; unter gewöhnlichem Luftdruck destillirt sie bei 239°, doch tritt hierbei eine geringe Zersetzung ein.

Das Tetrachloraceton und der Dichloressigsäureäther finden sich im Vorlauf, wenn die alkoholische Lösung des Hexachlorketons direct destillirt wird; schüttelt man vorher mit Wasser, so geht die erstere Verbindung in Lösung und die Verarbeitung ist leichter.

Der erhaltene Dichloressigäther kochte bei 749.5 mm Druck, bei 154—155° und zeigte alle Eigenschaften, welche für diese Verbindung angegeben werden.

0.1476 g lieferten 0.2711 g Chlorsilber.

	Ber. für $C_2Cl_2HO.OC_2H_5$	Gefunden
Cl	45.24	45.47 pCt.

Der oben erwähnte im Vacuum bei 133—134° siedende Aether ergab:

30.33 pCt. C, 3.37 pCt. H und 45.42 pCt. Cl,

als er zweimal bei gewöhnlichem Druck destillirt worden war, war die Zusammensetzung

29.92 pCt. C, 3.21 pCt. H und 46.15 pCt. Cl.

Beim Behandeln mit alkoholischem Kali wird der Aether leicht verseift, als einziges Verseifungsproduct erhielten wir Dichloressigsäure. Von der Aufstellung einer Formel müssen wir noch absehen, zumal auch die Moleculargrösse nicht hat festgestellt werden können. Aus den Analysen ergiebt sich nur soviel, dass die Verbindung zwei Alkoholreste enthalten muss.

Wir kommen später auf diese Verbindung zurück und erwähnen die Versuche nur hier, weil sie doch wohl zeigen, dass die Zersetzung des Hexachlortriketons nicht unter Bildung von Dichlormalonsäure verläuft.

Trichlorphloroglucin, $C_6Cl_3(OH)_3$.

Da die Einwirkung des Chlors auf das Phloroglucin entsprechend der Gleichung

$$C_6H_3(OH)_3 + 3Cl_2 = C_6Cl_3(OH)_3 + 3HCl$$

weder in essigsaurer noch in Chloroformlösung verläuft, sondern stets Hexachlortriketon entsteht, so führt man zur Darstellung des Trichlorphloroglucins am besten das Phloroglucin durch überschüssiges Chlor in das erstere über und reducirt dann mit Zinnchlorür. Eine Reindarstellung des Hexatrichlorketons[1]) ist nicht nöthig, man destillirt im luftverdünnten Raum im Wasserbade das Chloroform ab, vermischt den Rückstand mit Essigsäure und setzt Zinnchlorür im Ueberschuss zu. Das Ganze erstarrt unter starker Erwärmung nach kurzer Zeit zu einem Brei von Trichlorphloroglucin; durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Essigsäure wird es gereinigt und bildet dann dicke weisse Nadeln, welche bei 134° schmelzen und 3 Moleküle Krystallwasser enthalten. Im wasserfreien Zustand schmilzt es bei 108—109°.

Acetylverbindung, $C_6Cl_3(OC_2H_3O)_3$.

Acetylchlorid wirkt auf das wasserhaltige Trichlorphloroglucin heftig ein; man muss des Wassergehaltes wegen einen grösseren Ueberschuss anwenden und führt die Reaction bei 100° zu Ende. Aus verdünnter heisser Essigsäure krystallisirt die Acetylverbindung in rautenförmigen, farblosen, gestreiften Blättchen, welche bei 167—168° schmelzen.

0.1594 g lieferten 0.1928 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Cl	29.92	29.96 pCt.

Einwirkung von Chlor auf Phloroglucin in wässriger Lösung.

Wir haben zu diesem Versuch reines, mit Hülfe der Carbonsäure gereinigtes Phloroglucin angewendet und dasselbe in verdünnter Lösung, (1 : 100) also ganz wie Hlasiwetz und Habermann, mit Chlor behandelt. Während des Einleitens wurde abgekühlt; nach einiger Zeit schieden sich kleine Kryställchen aus, welche an ihren Eigenschaften leicht als Trichlorphloroglucin erkannt werden konnten, bei weiterem Einleiten gingen dieselben wieder in Lösung,

[1]) Auch in essigsaurer Lösung lässt sich arbeiten, doch gehen hierbei die Verunreinigungen des Phloroglucins mit in Lösung, was bei der Reinigung zu beachten ist.

doch machte sich Gasentwicklung bemerkbar. Die schwach gelbliche Flüssigkeit wurde durch Stehenlassen von Chlor befreit und dann in der Kälte mit kohlensaurem Kalk neutralisirt, filtrirt und wiederholt mit Aether ausgezogen. Es hinterblieb eine weisse, krystallinische Substanz, welche sich im Exiccator nach einiger Zeit verflüssigte, auf Zusatz von Wasser aber wieder fest wurde; ohne Schwierigkeiten konnten wir in derselben auf Grund der Eigenschaften das Hydrat des symmetrischen Tetrachloracetons:

$$CHCl_2 - CO - CHCl_2, 4\,H_2O$$

erkennen, welches bereits von Levy und Jedlicka beschrieben worden war.

I. 0.3211 g lieferten 0.1608 g Kohlensäure und 0.1129 g Wasser.
II. 0.1558 g lieferten 0.3313 g Chlorsilber.

	Berechnet für $C_6Cl_4H_2O, 4\,H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	13.43	13.66	—	pCt.
H	3.73	3.96	—	»
Cl	52.98	—	52.60	»

Die ausgeschüttelte wässrige, etwas gefärbte Lösung wurde mit Thierkohle digerirt, filtrirt und in gelinder Wärme eingedampft, es hinterblieb ein krystallinischer Rückstand, welcher sich leicht aus heissem Alkohol umkrystallisiren liess. Es wurden feine, weisse, glänzende Nadeln erhalten, welche sich als dichloressigsaurer Kalk herausstellten.

0.3521 g gaben mit Schwefelsäure vorsichtig geglüht 0.1599 g $CaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Ca	13.51	13.36 pCt.

Quantitativ haben wir diesen Versuch nicht verfolgt, die Menge des erhaltenen Tetrachloracetonhydrats (mehr als das angewandte Phloroglucin) spricht aber dafür, dass, wie wir schon oben auseinander gesetzt haben, das Phloroglucin unter diesen Umständen in Tetrachloraceton und Dichloressigsäure zerfällt.

Dass Hlasiwetz und Habermann die Bildung des Tetrachloracetons ganz übersehen haben, rührt wesentlich von der von ihnen befolgten Methode her; beim Sättigen der mit Chlor behandelten Flüssigkeit mit Silberoxyd hat dieses jedenfalls auf das Tetrachloraceton eingewirkt und möglicherweise einen Theil desselben zu Dichloressigsäure oxydirt.

290. Th. Zincke und O. Kegel: Ueber symmetrisches Tetrachloraceton.

(Aus dem chemischen Institut zu Marburg.)

(Eingegangen am 12. Juni.)

Das symmetrische Tetrachloraceton, $CCl_3H—CO—CHCl_2$, entsteht, wie wir in der vorhergehenden Abhandlung ausgeführt haben, sehr leicht aus dem Phloroglucin; es ist zuerst und zwar vor Auffindung jener Bildungsweise, von Levy und Jedlicka[1]) beschrieben worden, welche es durch Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure auf Chloranilsäure in anscheinend sehr schlechter Ausbeute gewonnen haben, so dass die Darstellung desselben aus Phloroglucin bei weitem vorzuziehen ist.

Will man auf die Abscheidung der gleichzeitig entstehenden Dichloressigsäure nicht Verzicht leisten, so lässt man die Einwirkung von Chlor in wässriger Lösung vor sich gehen, anderenfalls ist Essigsäure als Lösungsmittel vorzuziehen; man vertheilt das käufliche, wasserhaltige Phloroglucin in 10 Theile Eisessig und leitet Chlor ein, bis dasselbe stark vorwaltet und beim Stehen der Flüssigkeit nicht mehr verschwindet, lässt dann das Chlor und einen Theil der Essigsäure abziehen, verdünnt mit Wasser, um etwa noch vorhandenes Hexachlortriketo-R-hexylen[2]) zu zersetzen und zieht dann mit Aether aus. Der Aether, welcher viel Essigsäure enthält, wird abdestillirt, der Rückstand nach dem Verdünnen durch Kreide neutralisirt, filtrirt und dann nochmals ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt jetzt Tetrachloracetonhydrat, welches wenn nöthig durch Destillation im Vacuum leicht gereinigt werden kann; es tritt hierbei Dissociation ein, doch vereinigen sich in der Vorlage Wasser und Tetrachloraceton wieder zu dem Hydrat. Die Ausbeute ist eine gute, sie erreicht, wenn man die unvermeidlichen Verluste in Anrechnung bringt, nahezu die berechnete.

Was die Eigenschaften des Tetrachloracetons und seines Hydrates angeht, so haben wir den Angaben von Levy und Jedlicka kaum etwas hinzuzufügen. Der Schmelzpunkt des Hydrats wurde bei 48—49° gefunden; beim Aufbewahren an der Luft bleibt dasselbe unverändert, beim Erhitzen spaltet es sich in Wasser und das gechlorte Aceton, ebenso beim Aufbewahren über Schwefelsäure, es bleibt zuletzt das reine Tetrachloraceton zurück; Beobachtungen, welche von den genannten Chemikern bereits gemacht worden sind.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 319. Ann. Chem. Pharm. 249, 81.

[2]) Vergl. die vorhergehende Abhandlung.

Sehr charakteristisch für das Tetrachloraceton ist die Hydrazinverbindung, welche am leichtesten in essigsaurer Lösung entsteht; man löst das Aceton in Essigsäure auf und fügt unter Abkühlen etwa die dreifache Menge von Phenylhydrazin ebenfalls in Essigsäure gelöst hinzu, das Ganze bleibt einige Zeit stehen und wird dann noch mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und schliesslich in verdünnte Salzsäure gegossen. Man erhält einen gelben Körper, welcher aus heissem Alkohol oder heisser verdünnter Essigsäure in schönen, glänzenden, gelben Blättern oder langen, flachen Nadeln krystallisirt; dieselben schmelzen bei 126° und sind chlor- und sauerstofffrei; die Analyse führte zu der Formel $C_{15}H_{12}N_4$.

I. 0.2146 g lieferten 0.5717 g Kohlensäure und 0.0984 g Wasser.

II. 0.2337 g lieferten 35.8 ccm feuchten Stickstoff bei 10° und 737 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{12}N_4$	Gefunden
C	72.58	72.65 pCt.
H	4.84	5.09 »
N	22.57	22.75 »

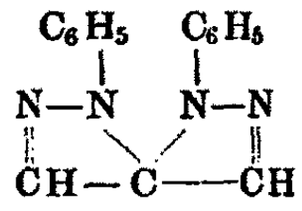
Die Bildung des Hydrazids erfolgt also nach der Gleichung:

$$C_3H_2Cl_4O + 2N_2H_3C_6H_5 = C_{15}H_{12}N_4 + 4HCl + H_2O.$$

Die Verbindung $C_{15}H_{12}N_4$ ist schon auf einem anderen allerdings sehr analogen Wege von v. Pechmann und Wehsarg[1]) dargestellt worden, nämlich durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Dinitrosoaceton, CH.NOH—CO—CH.NOH, welches dem symmetrischen Tetrachloraceton vollständig entspricht. Pechmann und Wehsarg geben den Schmelzpunkt zu 122° an, bei einem aus Dinitrosoaceton dargestellten Präparat finden wir aber ebenfalls 126°, so dass die Identität beider Verbindungen sicher feststeht.

Zur Aufklärung der Constitution dieser Verbindung haben Pechmann und Wehsarg keine Versuche angestellt, äussern auch keine Vermuthung über dieselbe.

Geht die Reaction in der einfachsten Weise vor sich, treten die 4 Chloratome des Acetonderivats mit 4 Wasserstoffatomen der beiden Phenylhydrazinmoleküle als Chlorwasserstoff aus und findet dann Abspaltung von Wasser statt, so kommt man zu der Formel:



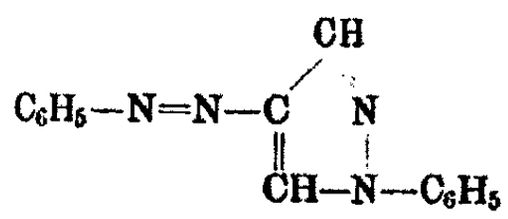
Nach einer kurzen Notiz von Bourcart im letzten Heft dieser Berichte nehmen Levy und Witte, welche über das symmetrische

[1]) Diese Berichte XXI, 2993.

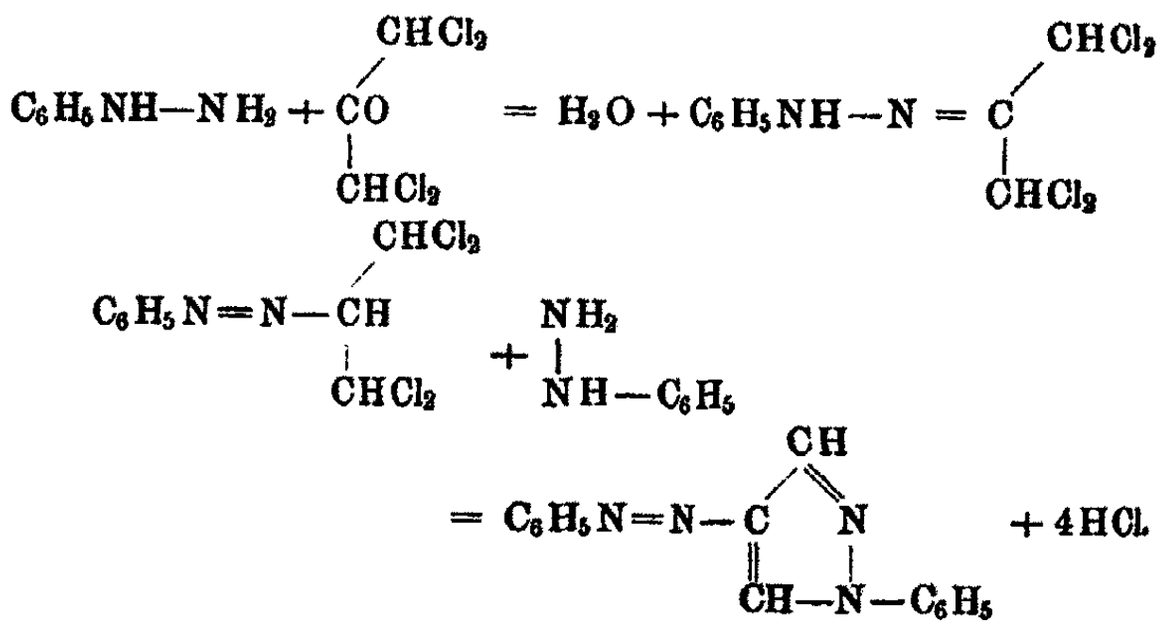
Tetrachloraceton arbeiten, diese Formel auch thatsächlich an; ob es ihnen aber gelungen ist, dieselbe zu beweisen, theilt Bourcart nicht mit und seine eigenen, mit einem analogen Ketonderivat ausgeführten Versuche beschränken sich vorläufig auf die Darstellung der Hydrazinverbindung.

Nach unserer Meinung liegen die Verhältnisse hier nicht so einfach; bildet sich z. B. thatsächlich zuerst eine Verbindung von der Formel $CO<\begin{matrix}CH=N-NH-C_6H_5\\CH=N-NH-C_6H_5\end{matrix}$, so wird sich dieselbe doch wohl in die isomere Azoverbindung $CO<\begin{matrix}CH_2-N=NC_6H_5\\CH_2-N=NC_6H_5\end{matrix}$ umlagern und erst diese ein Molekül Wasser abspalten, man erhielte dann eine Verbindung $C\begin{matrix}CH-N=NC_6H_5\\CH-N=NC_6H_5\end{matrix}$.

Sehr nahe liegt auch die Annahme, dass es sich hier um Bildung eines Pyrazolderivates handelt, ein solches kann ja aus Ketonderivaten verhältnissmässig leicht entstehen; man würde dann der Verbindung die Formel



geben müssen und ihre Bildung durch die nachstehenden Gleichungen ausdrücken können:



Wie wir meinen, liegt also in der Verbindung $C_{15}H_{12}N_4$ eine complicirtere Azoverbindung vor und haben wir deshalb zunächst Reductionsversuche angestellt, wir hofften auf eine glatte Spaltung in eine Amidoverbindung und Anilin, resp. auf die Bildung einer

Hydrazoverbindung, welche sich dann weiter in ein Benzidin umlagern konnte.

Mit Zinnchlorür lässt sich in der That die Verbindung $C_{15}H_{12}N_4$ leicht reduciren, man erhält auch bemerkbare Mengen von Anilin, aber der grösste Theil der angewandten Substanz erleidet keine Spaltung, sondern addirt einfach ein Molekül Wasserstoff, wobei aber nicht ein, sondern zwei verschiedene Verbindungen von gleicher Zusammensetzung entstehen.

Die einfachste und nächstliegende Erklärung, dass es sich hier um Hydrazo- und Benzidinverbindung handle, möchten wir aber nicht ohne weiteres geben; es ist uns noch nicht gelungen, aus einer derselben, obgleich beide sehr leicht oxydirt werden, die Verbindung $C_{15}H_{12}N_4$ zu regeneriren oder die eine in die andere überzuführen, was doch möglich sein müsste, wenn derartige Beziehungen hier obwalten. Beide Verbindungen sind übrigens basischer Natur, was auch nicht für das Vorliegen einer Hydrazoverbindung spricht.

Was die Reduction selbst angeht, so lässt man dieselbe am besten bei Gegenwart von concentrirter Salzsäure in gelinder Wärme vor sich gehen, beim Erkalten scheidet sich ein salzsaures Salz (Zinndoppelsalz?) der einen Verbindung fast vollständig aus; nach dem Abfiltriren löst es sich leicht in Wasser auf, fällt aber sofort in weissen, silberglänzenden Blättchen wieder aus, welche sich durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht reinigen lassen.

Die Analysen dieses Salzes führen zu der Formel: $C_{15}H_{14}N_4HCl$.

I. 0.1594 g lieferten 0.3693 g Kohlensäure und 0.0783 g Wasser.
II. 0.2002 g lieferten 34.4 ccm Stickstoff bei 20° und 749 mm Druck.
III. 0.1684 g lieferten 0.0834 g Chlorsilber.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}N_4HCl$	Gefunden I.	II.	III.	
C	62.82	63.18	—	—	pCt.
H	5.23	5.45	—	—	»
N	19.55	—	19.35	—	»
Cl	12.39	—	—	12.25	»

Das schwefelsaure Salz ist viel schwerer löslich als das salzsaure, es fällt aus der wässerigen Lösung desselben in dünnen, hellen Metallglanz zeigenden Blättchen aus, welche grosse Aehnlichkeit mit Benzidinsulfat besitzen.

Die Zusammensetzung entspricht der Formel: $(C_{15}H_{14}N_4)_9H_2SO_4$.

0.2056 g lieferten 0.0821 g Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
H_2SO_4	16.55	16.79 pCt.

Die freie Base $C_{15}H_{14}N_4$ aus dem salzsauren Salz durch kohlensaures Natron abgeschieden, ist farblos, verändert sich aber leicht und nimmt einen dunkelgrünen Metallglanz an. Aus Ligroïn kry-

stallisirt sie in feinen fächerartigen Blättchen, welche bei 75—77° schmelzen.

Um die zweite basische Verbindung zu gewinnen, wird das Filtrat der ersten Ausscheidung durch Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit und dann eingedampft, es hinterbleibt ein hellgelber Syrup, welcher das entstandene Anilin enthält. Man löst in Wasser, fällt vorsichtig mit kohlensaurem Natron aus und krystallisirt die ausgeschiedene Base aus Alkohol um. Sie bildet farblose, rhombische Blättchen, welche leicht einen Stich ins Röthliche annehmen und bei 192—193° schmelzen.

Die Analyse führt zu der Formel: $C_{15}H_{14}N_4$.

I. 0.1803 g lieferten 0.4724 g Kohlensäure und 0.0958 g Wasser.

II. 0.2631 g lieferten 53.6 ccm Stickstoff bei 18° und 738.5 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{14}N_4$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	72.00	71.46	—	pCt.
H	5.6	5.9	—	»
N	22.4	—	22.85	»

Das salzsaure und das schwefelsaure Salz der Base sind leicht löslich. Platinchlorid giebt kein Doppelsalz, sondern wirkt oxydirend.

Wir behalten uns die weitere Untersuchung der Verbindung $C_{15}H_{12}N_4$ vor, falls die Constitution derselben nicht durch die Versuche von Levy und Witte bereits aufgeklärt worden ist.

Das Verhältniss der beiden Reductionsproducte hoffen wir, sobald uns genügend Material zu Gebote steht, leicht klar stellen zu können.

---

291. E. Erlenmeyer jun.: Ueber das Verhalten von Ammoniak und organischen Basen gegen phenoxyacrylsaures Natron.

(Eingegangen am 12. Juni.)

In meiner Mittheilung[1]): Zur Kenntniss der Phenyl-α- und Phenyl-$\alpha\beta$-oxypropionsäure habe ich gezeigt, dass sich die letztere Säure dem Chlorwasserstoff gegenüber analog verhält wie die Glycidsäure der Fettreihe. Ich habe nun gefunden, dass sich auch Ammoniak und Amine unter geeigneten Bedingungen an die Phenylglycidsäure addiren.

Zunächst habe ich Ammoniak, Piperidin und Anilin je in wässriger Flüssigkeit mit phenylglycidsaurem Natron zusammengebracht

[1]) Diese Berichte XX, 2466.

und bei Zimmertemperatur auf einander einwirken lassen. Am langsamsten wirkt das Ammoniak, rascher die beiden anderen genannten Basen.

In der ammoniak- und piperidinhaltigen Flüssigkeit löst sich das phenylglycidsaure Natron allmählich auf; nach dem Verdampfen der Lösung im Exsiccator bis zur Trockne bleibt eine stark alkalisch reagirende Krystallmasse zurück, welche aus Natriumhydroxyd und der neuen Verbindung besteht. Die Analyse der aus Alkohol umkrystallisirten Verbindungen ergab für das Ammoniakadditionsproduct vom Zersetzungspunkt 220—221° die Zusammensetzung: $C_6H_5C_2H_2(NH_2)(OH)COOH$, einer Phenylamidomilchsäure, für das Piperidinadditionsproduct vom Zersetzungspunkt 244° die Zusammensetzung: $C_6H_5C_2H_2(C_5H_{10}N)(OH)COOH$ einer Phenylpiperidylmilchsäure.

Das Anilin addirt sich direct an das phenylglycidsaure Natron und es bildet sich das in Warzen krystallisirende Additionsproduct, welches sich aus Alkohol umkrystallisiren lässt. Wenn man eine concentrirte, wässrige, heisse Lösung desselben mit Essigsäure versetzt, so scheidet sich beim Erkalten die freie Anilidomilchsäure in prachtvollen, seideglänzenden Nadeln ab. Der Versuch, freies Phenylhydrazin an phenylglycidsaures Natron zu addiren, ist noch nicht abgeschlossen.

---

292. E. Erlenmeyer jun.: Synthese von Phenylbrenztraubensäure.

(Eingegangen am 12. Juni.)

W. Wislicenus [1]) hat vor einiger Zeit Phenylessigsäureäthylester und Oxalsäureäthylester mit Hülfe von Natrium oder Natriumalkoholat zu Phenyloxalessigester combinirt. Durch Kochen desselben mit Schwefelsäure erhielt er daraus Phenylbrenztraubensäure. Wenn man nun statt des Phenylessigesters das Phenylacetonitril oder Benzylcyanid mit Oxalester und Natrium oder Natriumalkoholat in Reaction setzt, so erhält man zunächst die Natriumverbindung des Phenylcyanbrenztraubensäureesters und aus dieser durch Säure den Phenylcyanbrenztraubensäureester als eine in rechtwinkligen Blättchen krystallisirende Verbindung, welche bei 129—130° schmilzt und in alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid grün gefärbt wird.

[1]) Diese Berichte XX, 589.

Der Ester löst sich in der Kälte in fixen und sogar kohlensauren Alkalien, in letzteren allerdings nur bei einem ziemlichen Ueberschuss, auf und fällt auf Zusatz von Säuren unverändert heraus. Beim längeren Stehen oder Erwärmen der alkalischen Lösung scheidet sich jedoch nach und nach eine beträchtliche Menge eines nach Benzylcyanid riechenden Oels ab. Dasselbe mit Aether extrahirt, ergiebt mit Natriumalkoholat und Benzaldehyd versetzt das von V. Meyer dargestellte Phenylzimmtsäurenitril vom Schmelzpunkt 86°. In der alkalischen Lösung, die durch Säurezusatz nichts fallen lässt, ist in grosser Menge Oxalsäure nachweisbar. Suspendirt man den Ester in Schwefelsäure (1 : 10) und erhitzt zum Kochen, so schmilzt er nach einiger Zeit zu einem Oel zusammen, danach findet Kohlensäureentwicklung statt und allmählich geht alles in Lösung. Aus der erkaltenden Lösung scheiden sich prachtvolle, rhombische oder sechsseitige Blättchen ab von Phenylbrenztraubensäure vom Schmelzpunkt 153—155°. Dieselben färben in alkoholischer Lösung Eisenchlorid schöner grün, als der Phenylcyanbrenztraubensäureester und geben das bei 161° sich zersetzende charakteristische Hydrazon. In der schwefelsauren Lösung lässt sich leicht Ammoniak und Alkohol nachweisen. Nach diesen Zersetzungsweisen, sowie nach den Analysen des bei 129—130° schmelzenden Esters verläuft die Reaction zwischen Benzylcyanid und Oxalester analog der von Phenylessigester und Oxalester:

$$C_6H_5CH_2CN + C_2O_4(C_2H_5)_2 + C_2H_5ONa$$
$$= C_6H_5 . C(CN) : C(ONa) . CO_2C_2H_5 .$$

$$C_6H_5 . C(CN) : C(ONa) . CO_2C_2H_5 + HCl$$
$$= NaCl + C_6H_5CH(CN) . CO . CO_2C_2H_5 .$$

Der Phenylcyanbrenztraubensäureester spaltet mit Schwefelsäure erhitzt die Cyangruppe als Kohlensäure und Ammoniak ab und geht unter gleichzeitiger Verseifung des Phenylbrenztraubensäureesters in die freie Phenylbrenztraubensäure über.

Ich werde versuchen, ob auch das Amid der Phenylessigsäure mit Oxalester in Reaction tritt. Weiterhin möchte ich auch das Verhalten von Estern anderen Cyaniden, sowie Fettsäureanhydriden gegenüber untersuchen.

Chinaldin reagirt in ähnlicher Weise mit Oxalester, wie Benzylcyanid, und ich hoffe, dass der sich auf diese Weise bildende Ester Chinolinbrenztraubensäureester ist; aus dem α-Picolin hoffe ich den Pyridinbrenztraubensäureester zu erhalten.

Ausführliche Abhandlungen vorbehalten.

Darmstadt. Chemisches Institut der technischen Hochschule.

293. Theodor Koenig und Otto von der Pfordten: Untersuchungen über das Titan.

[Zweite Mittheilung [1]).]

(Aus dem chem. Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.)

(Eingegangen am 12. Juni.)

In der weiteren Verfolgung unserer Studien über das Titan [2]) haben wir zunächst noch einige Beobachtungen über die Chloride der Titansäure mitzutheilen, welche unsere seinerzeit gemachten Angaben theilweise ergänzen. Wir haben uns zunächst bemüht, die damals als wahrscheinlich aufgestellte Constitution dieser Verbindungen zu stützen, und wollen deren Berechtigung im Folgenden nochmals prüfen.

Constitution der Chloride der Titansäure.

Nimmt man dieselbe unseren Aufstellungen gemäss an, so bilden die drei neuen Körper mit Titanchlorid die folgende Reihe:

$TiCl_4$ . . .	Titantetrachlorid,
$TiCl_3(OH)$.	Trichlorid der Titansäure,
$TiCl_2(OH)_2$.	Dichlorid der Titansäure,
$TiCl(OH)_3$.	Monochlorid der Titansäure.

Das diese Reihe abschliessende Orthotitansäurehydrat, $Ti(OH)_4$, ist nicht bekannt; es entsteht beim Austritt des letzten Chloratoms ein wasserärmeres Hydrat.

Diesen Beziehungen entsprechen zunächst die Eigenschaften der Verbindungen vollkommen, welche zwischen denen des Titanchlorids und der Titansäure in der Mitte liegen. Titanchlorid ist eine farblose Flüssigkeit, raucht stark an feuchter Luft und bildet unter gewissen Bedingungen mit Wasser eine klare Lösung, während es im Allgemeinen lebhaft davon zersetzt wird. Titansäure, auch das Hydrat, ist farblos und ganz unlöslich in Wasser; das Hydrat giebt sein Wasser erst bei über 100° liegenden Temperaturen ab [3]); wasserfreie Titansäure soll schwach hygroskopisch sein [4]). Die drei Chloride sind sämmtlich feste Körper; Tri- und Dichlorid farblos mit gelblichem Ton, Monochlorid vollkommen farblos. Vielleicht hängt die gelbe Farbe der beiden ersteren mit ihrer ausserordentlichen Hygroskopicität zusammen und würden sie in absolut wasserfreiem Zustand ebenfalls

[1]) Erste Mittheilung: Diese Berichte XXI, 1708.

[2]) Vergl. auch von der Pfordten, Annalen d. Chem. 234, 257, und 237, 201.

[3]) Gmelin-Kraut II, 2, 11—12.

[4]) Thorpe, Journ. chemic. society 1885, 125.

farblos sein. Während diese beiden Chloride Wasser mit ungewöhnlicher Leichtigkeit anziehen, ist das Trichlorid, wie die Titansäure, der es am nächsten steht, nicht oder nur sehr schwach hygroskopisch.

Dagegen wurde $TiCl_3OH$ bei der Darstellung wasserfrei erhalten, wie $TiCl_4$, während $TiCl_2(OH)_2$ und $TiCl(OH)_3$ zunächst wasserhaltig erhalten wurden. Bei dem Dichlorid gelang es nicht, das Wasser ganz zu entfernen, bei dem Monochlorid nur nach sehr langem Stehenlassen über Phosphorpentoxyd. In Wasser sind die Chloride sämmtlich löslich; Tri- und Dichlorid leicht; Monochlorid dagegen schwer, wie es seiner Stellung in der Reihe zunächst der unlöslichen Titansäure entspricht.

Die wässerige Lösung zeigt ebenfalls charakteristische Unterschiede: die Lösung des Trichlorids ist ziemlich beständig; erst bei längerem Kochen scheidet sich Titansäure ab; diejenige des Dichlorids scheidet beim Kochen dagegen rasch Titansäure ab. Die wässerige Lösung des Monochlorids endlich scheidet schon beim Erwärmen sofort Titansäure in gelatinöser Form [1]) aus; bei wenig Wasser entsteht eine compakte Gelatine, welche nicht mehr flüssig ist.

Wie man sieht, bestärken diese Erscheinungen die Annahme obiger Constitution: je mehr Hydroxyl-Gruppen an Stelle von Chlor getreten sind, um so weniger hygroskopisch ist der Körper, um so leichter bleibt aber Wasser gebunden; um so schwerer ist endlich der Körper in Wasser löslich, welche Lösung wiederum um so leichter Titansäure abscheidet.

In Alkohol und Aether sind nur die ersteren beiden Chloride, nicht aber das Monochlorid löslich.

Wir kommen nun zur Beurtheilung der schon seinerzeit erörterten Möglichkeit, die Körper als Verbindungen der Titansäure mit Salzsäure aufzufassen. Für $TiCl(OH)_3$ und $TiCl_3(OH)$ konnten wir schon damals die Unwahrscheinlichkeit einer solchen Annahme nachweisen; dagegen haben wir noch besondere Versuche angestellt, um das Verhalten des Dichlorids, $TiCl_2(OH)_2$, mit dem einer salzsauren Titansäure zu vergleichen.

Zu diesem Zwecke wurde unter Eisabkühlung gefällte und mit kaltem Wasser ausgewaschene Titansäure in der Kälte mit concentrirter Salzsäure stehen gelassen, so dass erstere bedeutend im Ueberschuss war. Nach einigen Tagen wurde nunmehr die über der noch ungelösten Titansäure stehende völlig klare und gesättigte Lösung abgegossen. Aus derselben restirte im Vacuum schon nach ganz kurzer Zeit ein fester, weisser, in Wasser löslicher Körper, dessen Analyse das Verhältniss 1 Titan zu 1.47 Chlor ergab, was keiner bestimmten Verbindung entspricht.

---

[1]) cfr. v. d. Pfordten, Ann. Chem. Pharm. 237, 213.

Zum Vergleich dieses sicher als solches anzusprechenden Präparates salzsaurer Titansäure mit dem Dichlorid diente deren Verhalten gegen Aether. Versetzt man nämlich die concentrirte Lösung des Dichlorids mit einigen Tropfen absoluten Aethers, so entsteht eine völlig klare gelbliche Lösung. Bei weiterem Aetherzusatz scheidet sich sofort ein weisses Pulver aus und die überstehende Lösung ist alsdann farblos. Wasser löst dieses ausgeschiedene Pulver farblos auf. Wendet man anstatt des absoluten Aethers wasserhaltigen an, so beobachtet man unter der klaren Aetherschicht eine schwere dunkelrothgelbe Flüssigkeit, welche trübe erscheint durch die Suspension eines weissen Pulvers. Auf Wasserzusatz wird dieselbe klar, behält aber die gelbe Farbe.

Die concentrirte Lösung der salzsauren Titansäure in ganz derselben Weise behandelt, vereinigt sich mit einigen Tropfen absoluten Aethers nicht zu einer homogenen Flüssigkeit; vielmehr sind deutlich zwei völlig farblose Schichten zu erkennen und selbst auf Zusatz von sehr viel absolutem Aether fällt kein weisses Pulver aus. Versetzt man dagegen die concentrirte Lösung der salzsauren Titansäure mit einigen Tropfen concentrirter Salzsäure, so trübt sich dieselbe. Fügt man nun etwas mehr Salzsäure zu, so tritt unter heftiger Erwärmung wiederum klare Lösung ein, und nunmehr verhält sich die Lösung wie die des Dichlorids. Es ist also anzunehmen, dass die concentrirte Salzsäure aus der Lösung von Titansäure in Salzsäure ein Oxychlorid zu erzeugen im Stande ist; vor der Einwirkung der concentrirten Salzsäure ist ein deutlicher Unterschied im Verhalten von Dichlorid und jener festen salzsauren Titansäure zu beobachten.

Diese Beziehungen würden noch eine Deutung zulassen, wenn man nämlich $TiCl_2(OH)_2$, das nicht wasserfrei, sondern immer mit mehr als 1 Molekül Wasser erhalten wurde, als $TiCl(OH)_3 + HCl$ auffassen würde; also als ein salzsaures Monochlorid. Endlich kann nicht bewiesen werden, ob die mittelst der drei Darstellungsmethoden [1]) gewonnenen Körper $TiCl_2(OH)_2$ absolut sicher identisch sind, oder vielleicht nach einer Methode ein solches salzsaures Monochlorid entstände, da charakteristische physikalische Eigenschaften fehlen. Solange jedoch nichts speciell für eine solche Auffassung spricht, scheint es uns den ganzen Thatsachen angemessener, bei der einfachen Formel zu bleiben; immerhin wollten wir die Möglichkeit einer solchen Complication der Erscheinungen im Hinblick auf später etwa zu beobachtende Analogien bei Titan oder Silicium nicht unerwähnt lassen.

Jedenfalls glauben wir einige Berechtigung zu haben, die Constitution der drei neuen Oxychloride in der angegebenen Weise aufzufassen.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 1712.

Von weiteren Fragen und Versuchen, welche im Gebiet des Titans noch zu lösen waren, verdient die Frage nach der Constitution des Titaneisens, eines längst bekannten und häufig analysirten Minerals, welche noch immer eine offene ist, besonderes Interesse. Unsere Versuche über diesen Gegenstand bilden den Hauptinhalt vorliegender Mittheilung.

Zur Constitution des Titaneisens.

Seit längerer Zeit stehen sich zwei Ansichten über dieselbe gegenüber, deren jede eine Reihe von Vertretern gefunden hat. Es fragt sich, ob man das Mineral als titansaures Eisenoxydul, TiO_3Fe, oder als ein Gemenge zweier Sesquioxyde, Fe_2O_3 und Ti_2O_3, aufzufassen hat.

Die Analysen können keine Entscheidung bringen, da beide Annahmen die gleiche Anzahl von Atomen ergeben und man das Mineral nur auf so gewaltsamem Wege (mittelst Aufschliessung oder Lösung) der Analyse zugänglich machen kann, dass eine Umlagerung der letztgenannten beiden Oxyde in die bei der Analyse stets auftretenden TiO_2 und FeO angenommen werden kann. Da noch dazu das Mineral nie chemisch rein, sondern stets gemengt mit Eisenoxyden vorliegt, so muss die Entscheidung von anderweitigen Erwägungen erwartet werden.

Werfen wir zunächst einen Blick auf die bisher geltend gemachten Gründe.

Die erste Analyse eines Titaneisens wurde vor etwa 90 Jahren von Klaproth ausgeführt; es war dies der Menacannit, dasselbe Mineral, in welchem 1791 Mac Gregor das heutige »Titan« entdeckt hatte. Es folgten dann zahlreiche Analysen der Titaneisensorten von verschiedenen Fundstellen; und Mosander[1]) stellte nach ihnen als einfachste Ansicht über die Zusammensetzung des Minerals die folgende auf: Die Titaneisen sind isomorphe Mischungen von titansaurem Eisenoxydul mit variablen Mengen Eisenoxyd. H. Rose[2]) dagegen hatte, um mit Gründen der Isomorphie die variable Beimischung des Eisenoxyds zu erklären, ein isomorphes Gemenge von Ti_2O_3 und Fe_2O_3 angenommen. Berzelius[3]) sowohl, als Hermann[4]) bekämpften Rose's Ansicht, indem sie den Magnetismus des Titaneisens als die Gegenwart von Eisenoxydul voraussetzend anführen, und das Entstehen von titansaurem Eisenoxydul beim Zusammentreffen von Titan, Eisen und Sauerstoff vom elektrochemischen Standpunkt aus postuliren.

---

1) Poggendorff's Annalen 19, 211.
2) Poggendorff's Annalen 14, 501.
3) Berzelius' Jahresbericht 25, 368.
4) Journ. für prakt. Chem. 43, 50.

Dagegen glaubte Scheerer[1]) einen Beweis für die Gegenwart von Ti_2O_3 in der blauen Farbe gefunden zu haben, die das Mineral beim Kochen mit Schwefelsäure annimmt.

Im Jahre 1858 trat Rammelsberg[2]) wiederum für die Mosander'sche Ansicht ein; er legte in seinen zahlreichen Analysen das Hauptgewicht auf die Bestimmung des Eisenoxydes und Eisenoxydules und constatirte in allen Titaneisen als geringen, aber wesentlichen Bestandtheil Magnesiumoxyd, dessen isomorphe Beimengung wesentlich für die Existenz von FeO im Mineral spricht. Ein einziges Titaneisen, das von Layton's Farm, Nordamerika, enthielt beträchtliche Mengen, ca. 14 pCt., Magnesiumoxyd und wäre nach Mosander einfach $TiO_3Fe + TiO_3Mg$.

Vor nicht langer Zeit endlich stellten Friedel und Guérin[3]) das Titansesquioxyd in Krystallen dar und zeigten, dass dasselbe mit dem Eisenoxyd isomorph ist. Daraus folgert Groth[4]) die Richtigkeit der Rose'schen Ansicht, während diese Forscher selbst im Titaneisen aus krystallographischen Gründen sowohl TiO_3Fe, als auch Ti_2O_3 und Fe_2O_3 annehmen. Diese Verschiedenheit der Schlussfolgerung ist allein schon ein Beweis für die Unsicherheit der aus dem Isomorphismus zu ziehenden chemischen Schlussfolgerungen. Ueberblickt man die bisher ausgesprochenen Gründe für die beiden Ansichten, so fällt überhaupt zunächst in die Augen, dass die Frage fast stets vom rein mineralogisch-krystallographischen Standpunkt aus behandelt wurde. Aus Zweckmässigkeitsgründen in Sachen der Isomorphie nahm man verschiedene chemische Constitution an, ohne deren Berechtigung oder Möglichkeit vom rein chemischen Standpunkt aus zu prüfen.

Ja, bis auf Friedel und Guérin war das von Rose speculativ eingeführte Ti_2O_3 ein unbekannter Körper; und ausser diesen Forschern hat ihn auch seither kein anderer erhalten[5]). Der Nachweis desselben in dem so beständigen und unveränderlichen Mineral würde bedeutendes chemisches Interesse haben, besonders, wenn es vielleicht gelänge, das Oxyd Ti_2O_3 daraus zu isoliren.

Es ergab sich daraus der Gedanke, der Frage nach der Constitution des Titaneisens einmal vom rein chemischen Standpunkt näher zu treten und sie etwa so zu stellen: giebt es chemische Anhaltspunkte für die Existenz von Ti_2O_3 in dem Mineral? Die minera-

---

[1]) Poggendorff's Annalen 1845, 64, 489.

[2]) Poggendorff's Annalen 1858, 507.

[3]) Ann. chim. phys. [5], 8, 24.

[4]) Groth, tabell. Uebersicht d. Miner. 2. Aufl., S. 35. Braunschweig, Vieweg, 1882.

[5]) Vergl. v. d. Pfordten, Ann. Chem. Pharm. 237, 215.

logisch-krystallographischen Gesichtspunkte haben wir dabei gänzlich unberücksichtigt gelassen, da diese letzteren erst auf den chemischen Thatsachen fussen können.

Von den bisher geltend gemachten Gründen sprechen zahlreiche für die natürlichere und nächstliegende Auffassung des Minerals als TiO_3Fe. Dagegen sind von chemischen Gründen für die Annahme der beiden Oxyde wesentlich geltend gemacht:

1. Die blaue Farbe des Pulvers nach dem Behandeln mit Schwefelsäure.

Wir constatirten zunächst die Richtigkeit dieser Beobachtung. Das gebeutelte und geschlämmte Mineral nimmt nach mehrstündigem Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure eine dunkelblaue Farbe an; die blaue Masse ist von einem äusserst fein vertheilten weissen Pulver bedeckt. Verdünnt man die überstehende Schwefelsäure genügend mit Wasser, so geht der Niederschlag in Lösung, welche alsdann Titansäure und neben viel Eisenoxydul noch Eisenoxyd enthält.

Ganz irrthümlich wurde dieses Verhalten des Titaneisens von Glatzel[1]) als »blaue Lösung in Schwefelsäure« aufgefasst; und diese falsche Angabe ist leider auch in Lehrbücher übergegangen und als Beweis für die Gegenwart von Ti_2O_3 angezogen worden. Die concentrirte Schwefelsäure enthält vor dem Verdünnen nur Eisen, kein Titan; es bildet sich wohl schwefelsaure Titansäure und schwefelsaures Eisenoxydul, von denen erstere ganz, letzteres theilweise in der concentrirten Säure unlöslich ist, und deren Gemenge bläulich aussieht.

Dass die auf diese Weise erhaltene blaue Farbe des Minerals in keiner Weise auf die Existenz eines Titansesquioxydes schliessen lässt, beweist ein von Rammelsberg angestellter Versuch[2]), nach welchem wasserfreier Eisenvitriol beim Erhitzen mit Titansäure ebenfalls ein blaues Pulver giebt.

2. Die Möglichkeit, dass sich Titansesquioxyd und Eisenoxyd leicht in Titansäure und Eisenoxydul umlagern. Dass dies beim Auflösen in Säuren statthaben könnte, führt Groth[3]) als wichtiges Moment an, indem er sagt, dass Ti_2O_3 beim Auflösen dem Eisenoxyd Sauerstoff entziehen muss. Aber hiergegen ist anzuführen, dass nach Wiegand[4]) Titansesquioxyd und Eisenoxyd sehr gut neben einander in Lösung bestehen können und sich keineswegs momentan glatt umsetzen.

---

[1]) Diese Berichte IX, 1829.
[2]) Rammelsberg, Mineralchem. 2. Aufl. 1875, S. 149.
[3]) Groth, tabell. Uebers. d. Mineral. 2. Aufl., S. 36.
[4]) Zeitschr. für analyt. Chem. 21, 516.

Weiter konnte man vermuthen, dass eine solche Umlagerung überhaupt durch die Wärme statt hätte, also nicht blos beim Auflösen, sondern auch beim Erhitzen z. B. in einem indifferenten Gasstrom.

Um diese Möglichkeit zu prüfen, wurde das feinst gepulverte und gebeutelte Mineral in einem völlig trockenen und sauerstofffreien Kohlensäurestrom drei Stunden geglüht. Nach dieser Operation hatte das Mineral nur 0.57 pCt. an Gewicht verloren, welche Abnahme jedenfalls auf eine Beimengung organischer Bestandtheile (wie Fasern von Leinwand, Papier u. s. w. vom Zerkleinern und Beuteln herrührend) zurückzuführen ist. Dies zeigt sich auch beim Digeriren mit concentrirter Schwefelsäure, welche sich beim ungeglühten Mineral etwas bräunlich färbt, beim geglühten dagegen nicht mehr. Im Uebrigen ist das geglühte Mineral von dem natürlichen nicht zu unterscheiden, eine Umlagerung des Titaneisens durch die Wärme allein hat das nicht statt.

Wie man sieht, kommt den bisher geltend gemachten chemischen Gründen, welche für das Gemenge der Oxyde sprechen sollen, keine besondere Beweiskraft zu. Wenn aber Ti_2O_3 in dem Titaneisen vorhanden sein soll, so müsste es doch auf irgend eine Weise gelingen, dasselbe zu isoliren. Zu dem Zwecke stellten wir eingehende Versuche an über das Verhalten von Titaneisen in reducirenden Gasströmen, und zwar in

1. Wasserstoff,
2. Schwefelwasserstoff.

Zur Untersuchung wurden verwendet Titaneisen von Egersund, von Snarum in Norwegen und der Menaccanit.

Zu den Reductionen im Wasserstoffstrom wurde der Wasserstoff in sorgfältigster Weise gereinigt.

Bei diesen Versuchen gingen wir von der Annahme aus, dass beim Glühen im Wasserstoffstrom die Oxyde des Eisens zu Metall reducirt würden und dass ferner, im Falle Titansesquioxyd vorhanden, dasselbe in dieser Form erhalten bliebe. Eine weitere Reduction als zu dieser Stufe ist ausgeschlossen, da ja Wasserstoff Titansäure nur zu einem Zwischenoxyd, Ti_7O_{12}, zu reduciren vermag. Bei Anwesenheit von Titansäure hätte sich im äussersten Falle nur dieses letztere Product bilden können. Nach Entfernung des Eisens durch Lösen in verdünnten Säuren musste es alsdann gelingen, die Oxydationsstufe der zurückbleibenden Titanverbindung zu bestimmen.

Das Mineral wurde vor und nach der Reduction, welche jedesmal durch zweistündiges Glühen zur Ausführung gebracht wurde, gewogen und die Abnahme constatirt. Alsdann wurde das Reductionsproduct mit verdünnter Schwefelsäure oder Essigsäure ausgekocht, wobei stets das Eisen, niemals aber Titan in Lösung ging. Die zurückbleibende

Titanverbindung wurde alsdann mit Wasser, später mit Alkohol und Aether ausgewaschen und im Vacuum getrocknet, endlich durch Verglühen an der Luft die Sauerstoffaufnahme ermittelt.

Die Reduction im Schwefelwasserstoffstrome beruht auf demselben Prinzip. Titan, ganz gleich in welcher Oxydationsstufe, wird von Schwefelwasserstoff nicht angegriffen, während die Eisenoxyde Schwefeleisen bilden, welches dann durch Säuren entfernt werden kann. Bei dieser Methode wird selbstverständlich das Mineral nach der Reduction eine Gewichtszunahme zeigen. Nach dem Ausziehen des Schwefeleisens durch verdünnte Schwefelsäure wurde die zurückbleibende Titanverbindung nach dem Auswaschen mit Wasser und Alkohol zur Entfernung des Schwefels mit (durch Schütteln mit metallischem Quecksilber gereinigtem) Schwefelkohlenstoff behandelt. In denselben waren stets nur minimale Mengen von Schwefel in Lösung gegangen.

Reduction im Wasserstoffstrome.

Das Mineral verlor nach $^3/_4$ Stunden Erhitzen 9.16 pCt., nach weiteren 2 Stunden noch 3.17 pCt., zusammen demnach 12.33 pCt.. In einem zweiten Versuche 12.23 pCt.

Da Ti_2O bei einer im Glasrohr zu erreichenden Hitze durch Wasserstoff nicht völlig in Ti_7O_2 übergeht [1]), so war zu erwarten, dass die Zahlen in der Mitte zwischen den sich aus folgenden beiden Gleichungen berechnenden liegen würden:

$$7\,TiO_3Fe + 18\,H = Ti_7O_{12} + 7\,Fe + 9\,H_2O;$$
$$TiO_3Fe + 2\,H = TiO_2 + Fe + 2\,H_2O.$$

Deren erste erfordert einen Gewichtsverlust von 13.4, letztere einen solchen von 10.52 pCt. Modificirend wirkt noch beigemengtes Eisenoxyd und Gangart; das Resultat entspricht also völlig dem theoretisch zu erwartenden.

Für Ti_2O_3, Fe_2O_3 wäre nur ein Uebergang nach der Gleichung

$$Ti_2O_3, Fe_2O_3 + 6\,H = Ti_2O_3 + 2\,Fe + 3\,H_2O$$

möglich, da Ti_2O_3 durch Wasserstoff jedenfalls nicht verändert wird; dieselbe würde 15.7 pCt. Abnahme erfordern. Hier müsste ferner, da Fe_2O_3 leicht reducirt wird, die Reduction sofort bis zu diesem Punkte gehen, während in dem einen Versuche nach den ersten $^3/_4$ Stunden nur 9.16 pCt. Abnahme erzielt waren.

Die Titanverbindung nahm nach Entfernung des Eisens durch verdünnte Säuren 2.15—2.53 pCt. Sauerstoff auf; Ti_2O_3 müsste 11.11 pCt. aufnehmen.

---

[1]) von der Pfordten, Ann. Chem. Pharm. 237, 228.

Reduction im Schwefelwasserstoffstrom.

Das Mineral nahm 9.43—9.73 pCt. zu. Der Uebergang von TiO_3Fe in $TiO_2 + FeS$ erfordert theoretisch eine Zunahme von 10.52 pCt., welche thatsächlich durch die beigemengte Gangart und die partielle Reduction von etwas TiO_2 durch den beim Zerfall des Schwefelwasserstoffs über 400° entstehenden Wasserstoff verringert wird.

Der Uebergang von Ti_2O_3, Fe_2O_3 in $Ti_2O_3 + 2FeS$ würde nur Zunahme 5.26 pCt. ergeben. Die ausgewaschene Titanverbindung bei diesen Versuchen nahm 0.97 pCt. beim Glühen an der Luft zu.

Die erhaltenen Resultate weisen demnach durchaus nicht auf das Vorhandensein von Ti_2O_3 hin. Die Beweiskraft unserer Versuche wäre nur dann erschüttert, wenn sich Titaneisen im indifferenten Gasstrom umlagern würde, so dass man annehmen könnte, es sei schon vor der Einwirkung des Wasserstoffs resp. Schwefelwasserstoffs aus den Oxyden TiO_3Fe entstanden. Dies ist aber, wie oben bewiesen, nicht der Fall.

Dass sich Titanesquioxyd während des Auswaschens mit Säuren oxydiren könnte, ist ebenfalls nicht anzunehmen; denn nur die Hydroxyde sind leicht bei gewöhnlicher Temperatur durch den Sauerstoff der Luft oxydabel; Friedel und Guérin's Ti_2O_3 dagegen völlig luftbeständig, in siedender Salpetersäure unlöslich und wird nur von concentrirter Schwefelsäure unter Entwicklung von Schwefeldioxyd gelöst.

Zur Vergleichung der Eigenschaften beabsichtigten wir das von Hautefeuille[1]) durch Schmelzen von Titansäure, wasserfreiem Eisenfluorür und viel Chlornatrium gewonnene künstliche titansaure Eisenoxydul darzustellen. Es gelang uns jedoch nicht auf die von demselben angegebene Methode benannten Körper zu erhalten, obwohl der Versuch bei den verschiedensten Temperaturen (bis zur Hitze eines Perrot'schen Ofens steigend) angestellt wurde; vielmehr resultirten bei unseren Versuchen stets Krystalle von orthotitansaurem Eisenoxyd, $(TiO_4)_3Fe_4$. Die Analyse dieser Krystalle ergab folgende Zahlen:

Für $(TiO_4)_3Fe_4$ ist

	Berechnet	Gefunden
TiO_2	42.85	43.04 pCt.
Fe_2O_3	57.14	56.90 »

Man könnte uns den Einwand machen, dass bei unseren Versuchen der Luftsauerstoff durch das Chlornatrium nicht sorgsam ab-

[1]) Compt. rend. 59, 733.

gehalten worden sei. Dieses Bedenken lässt sich jedoch mit der Thatsache widerlegen, dass in dem wässrigen Auszuge der Chlornatriumschmelze nur Eisenoxydul als Chlorür, aber kein Eisenoxyd nachzuweisen war, was bei Luftzutritt wohl unmöglich gewesen wäre. Das Verhalten dieses orthotitansauren Eisenoxydes beim Glühen im Wasserstoffstrome wurde geprüft und folgende Zahlen ermittelt.

Abnahme beim Glühen 18.71 pCt.; Sauerstoffzunahme der nach dem Ausziehen des Eisens restirenden Titanverbindung 1.86 pCt.

Berechnet ist für die Abnahme von $(TiO_4)_3Fe_4$ in $3TiO_2 + 4Fe$ die Zahl 17.14 pCt. Addirt man zu derselben die Zahl der Sauerstoffabnahme für die vom Eisen getrennte Titanverbindung, also 1.86, so resultirt die Zahl 19.00 als berechnete Gesammtabnahme, welche von der wirklich gefundenen nur um 0.29 differirt.

Eine Verbindung von Titansäure mit Eisenoxyd verhält sich also bei der Reduction im Wasserstoffstrome ganz analog dem Titaneisen. Mit heisser concentrirter Schwefelsäure digerirt, nimmt das orthotitansaure Eisenoxyd eine grüne Farbe an; ausserdem ist ein weisses Pulver zu erkennen. Beim Verdünnen mit Wasser tritt Lösung ein, in welcher aber natürlich nur Eisenoxyd und Titansäure, kein Eisenoxydul nachzuweisen ist.

Wir können demnach unsere Ansicht über die Constitution des Titaneisens in folgende Sätze zusammenfassen:

Es ist unmöglich, auf chemischem Wege das Vorhandensein von Ti_2O_3 in dem Minerale nachzuweisen oder dasselbe zu isoliren. Die Analyse ergiebt als wesentliche Bestandtheile Titansäure und Eisenoxydul; vom chemischen Standpunkte hat man weder Ursache noch Berechtigung, statt dessen die Gegenwart von Titansesquioxyd und Eisenoxyd vorzunehmen. Kein chemischer Grund spricht für letztere Constitution; alle Beobachtungen begründen die Formel TiO_3Fe. Will man aus krystallographischen Gründen einer anderen Constitution den Vorzug geben, so wäre erst die chemische Möglichkeit und Wahrscheinlichkeit derselben zu beweisen.

---

294. Alfred Einhorn: Notiz über Ecgonin und Anhydroecgonin.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der Kgl. technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 14. Juni.)

Aus dem optischen Verhalten des Cocaïns und seiner Derivate lässt sich (vergl. diese Berichte XXI, 3043) der Schluss ziehen, dass dieselben im Pyridinkern ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, und daraus wurde früher schon weiter gefolgert, dass sich die Seitenkette im Cocaïn in der α-Stellung befindet.

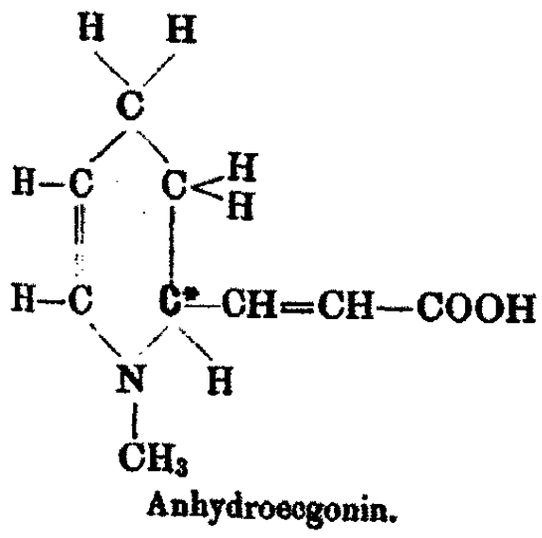
Beim Zusammenstellen meiner Untersuchungen über das Cocaïn bemerke ich soeben, dass es bisher versäumt wurde, Angaben über das optische Verhalten des Ecgonins und Anhydroecgonins zu machen, die der Vollständigkeit wegen hier angeführt werden sollen. Die Basen wurden in Form ihrer salzsauren Salze in wässriger Lösung untersucht, sie sind optisch activ und zwar linksdrehend.

Es wurde gefunden das specifische Drehungsvermögen:

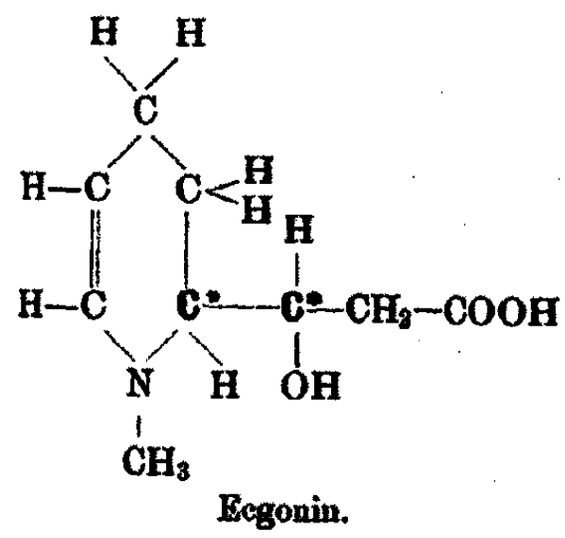
des salzsauren Ecgonins $[\alpha]_D = 57^0$

des salzsauren Anhydroecgonins $[\alpha]_D = 61.5^0$.

Abweichend vom Anhydroecgonin enthält übrigens das Ecgonin und selbstverständlich auch das Cocaïn in der Seitenkette noch ein zweites asymmetrisches Kohlenstoffatom, Thatsachen, welche in den folgenden Formeln schon früher zum Ausdruck gelangt sind.



Anhydroecgonin.



Ecgonin.

295. Moritz Traube. Zur Lehre von der Autoxydation (langsamen Verbrennung reducirender Körper).

(Eingegangen am 29. Mai.)

Es sei mir gestattet, unter Hinzufügung ergänzender Experimente einen kurzen Rückblick über meine in zahlreichen Einzelmittheilungen enthaltenen, nunmehr zu einem gewissen Abschluss gebrachten Versuche über die Processe der Autoxydation (langsamen Verbrennung) reducirender Körper, wohin auch das bisher ziemlich chaotische Kapitel der sogenannten Ozonisirung oder Activirung des Sauerstoffs gehörte, zu geben[1]).

In einer älteren Abhandlung[2]) hatte ich als wahrscheinlich hingestellt, dass die Verbrennung bradoxydabler[3]) Körper in den Organismen durch Fermente bewirkt werde, die, ähnlich wie die Metalle der Platingruppe, Sauerstoff auf daneben befindliche Körper zu übertragen im Stande sind. In einer späteren Mittheilung[4]) habe ich dann nachzuweisen gesucht, dass unter Anderem die contractile Substanz der Muskeln als ein solcher Sauerstoffüberträger anzusehen sei. Hoppe-Seyler[5]) dagegen nahm an, dass in den Organismen durch fermentative Processe Wasserstoff entwickelt und durch diesen die kräftigen Oxydationen bewirkt werden. Der Wasserstoff solle nämlich in statu nascendi innerhalb wie ausserhalb des Organismus die Eigenschaft besitzen, das Molekül des Sauerstoffes zu spalten,

---

[1]) Vor mehreren Jahren hat Hoppe-Seyler eine Darstellung der Resultate seiner und meiner Arbeiten über langsame Verbrennung gegeben (Zeitschr. für physiol. Chemie X, 36. 1885/86), die ich, da ihre Unrichtigkeit auf der Hand lag, mit Stillschweigen übergehen zu dürfen glaubte. Da indessen neuerdings Hr. Richarz die Darstellung des Hrn. Hoppe-Seyler ohne eigene Versuche als selbstverständlich richtig hingestellt (diese Berichte XXI, 1681 und 1682) und zum Ausgangspunkt heftiger Angriffe gegen mich gemacht hat, so darf ich wohl die Feststellung des wirklichen Sachverhalts nicht länger hinausschieben.

[2]) M. Traube. Theorie der Fermentwirkungen. Berlin, Dümmler, 1858. Pag. 35—46 u. a. O.

[3]) Bradoxydabel nenne ich (diese Berichte XVI, 463) diejenigen an sich verbrennlichen Stoffe, die bei gewöhnlicher Temperatur gegen Sauerstoffgas selbst bei Gegenwart von Wasser indifferent sind, z. B. Ammoniak, Indigosulfosäure, Kohlenoxyd, Alkohol, im Gegensatz zu den autoxydablen Körpern, die schon bei gewöhnlicher Temperatur in Gegenwart von Luft und Wasser eine Oxydation erleiden, wie z. B. Zink, Blei, Pryogallussäure, Indigoweiss. Die letzteren besitzen schon bei gewöhnlicher Temperatur ein kräftiges Reductionsvermögen.

[4]) Traube, Archiv für pathol. Anatomie XXI, 399. (1861.)

[5]) Hoppe-Seyler, Zeitschr. für physiol. Chemie II, 22. (1878.)

sich mit einem Atom desselben zu verbinden, das andere Sauerstoffatom aber in Freiheit zu setzen, das dann seinerseits mit grösster Energie anwesende bradoxydable Körper oxydire. Wie der nascirende Wasserstoff sollen auch andere reducirende Körper, z. B. Zink und Eisen, aus den Sauerstoffmolekülen in derselben Weise Atome abspalten und die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd bei der langsamen Verbrennung dieser Metalle solle auf der Oxydation von Wasser durch die abgespaltenen Sauerstoffatome beruhen.

Dieser letztere Theil der Hoppe-Seyler'schen Theorie[1]) fällt im Wesentlichen mit der von Schönbein aufgestellten Erklärung des Vorganges zusammen. Schönbein[2]) hatte angenommen, dass der indifferente Sauerstoff aus zwei Modificationen, dem $-O$ (Ozon) und $+O$ (Antozon), zusammengesetzt sei und durch reducirende Körper, z. B. Zink, in der Weise zerlegt werde, dass der $-O$ sich mit dem Zink, der $+O$ mit dem Wasser zu Wasserstoffsuperoxyd verbinde. Auch in der Hoppe-Seyler'schen Theorie wird stillschweigend angenommen, dass die beiden Sauerstoffatome verschiedenen Charakter haben, insofern nämlich der Process in der Weise gedacht ist, dass nur das eine Atom Sauerstoff sich mit dem Zink, das andere aber trotz Anwesenheit von Zink sich nicht mit diesem, sondern dem schwer oxydirbaren Wasser verbindet. Hielte Hoppe-Seyler die beiden Atome des Sauerstoffmoleküles für chemisch gleich beschaffen, so hätte er zu der Folgerung gelangen müssen, dass beide sich mit dem Zink verbinden ($2Zn + O_2 = 2ZnO$).

Meine zur Prüfung der Theorie Hoppe-Seyler's angestellten Versuche ergaben zunächst, dass nascirender Wasserstoff, wie überhaupt reducirende Körper, als solche bei Gegenwart von Sauerstoffgas die Oxydation anwesender bradoxydabler Körper nicht bewirken. Zink mit Wasser und Sauerstoff (Luft) geschüttelt oxydirt sich sehr rasch unter Bildung von Zinkhydroxyd und Wasserstoffsuperoxyd. Würden hierbei aktive Sauerstoffatome abgespalten, so müsste anwesende Indigosulfosäure, Ammoniak oder Kohlenoxyd oxydirt werden. Es ist dies jedoch, wie ich nachgewiesen habe[3]), nicht der Fall.

Kupfer mit verdünnter Schwefelsäure und Luft geschüttelt oxydirt sich rasch ebenfalls unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd, aber anwesendes Kohlenoxyd bleibt unverändert[4]).

---

[1]) Hoppe-Seyler, Zeitschr. für physiolog. Chemie II, 25.
[2]) Schönbein, Journ. für prakt. Chemie 75, 97.
Baseler naturforschende Gesellschaft n. d. Theil II, 113.
[3]) Diese Berichte XV, 664; XVI, 128.
[4]) Diese Berichte XVIII, 1889.

Eine Mischung von Ferrosulfat und überschüssigem Ammoniak nimmt mit Luft geschüttelt rasch Sauerstoff auf, indem das gefällte Ferrohydrat sich in Ferrihydrat verwandelt. Das Ammoniak wird dabei aber nicht in Nitrit verwandelt[1]). Auch der durch Zinkamalgam aus verdünnter Schwefelsäure frei gemachte Wasserstoff oxydirt bei Gegenwart von Sauerstoff keine Spur von Oxalsäure und Kohlenoxyd. (S. experim. Anhang I.)

Endlich oxydiren sich die von Wurster[2]) als Reagentien auf activen Sauerstoff empfohlenen Chromogene, das Di- und Tetramethylparaphenylendiamin, in wässeriger Lösung mit Zink und Luft geschüttelt, nach meinen Beobachtungen nicht und bleiben farblos.

Aus allen diesen Versuchen, die, so weit sie bis jetzt veröffentlicht waren, auch von Hoppe-Seiler nicht bestritten wurden, ergiebt sich unzweifelhaft, dass dessen Hypothese von der Activirung des Sauerstoffs durch reducirende Substanzen einfach falsch ist. Und es ist unverständlich, wie überhaupt Jemand, ohne diese Versuche zu widerlegen, die Richtigkeit jener Hypothese auch ferner noch behaupten konnte.

Hiermit fällt selbstverständlich auch die Hypothese Hoppe-Seyler's über die Entstehung des Wasserstoffsuperoxydes in den Processen der langsamen Verbrennung. Denn da hier active Sauerstoffatome nicht auftreten, so kann auch die Bildung von H_2O_2 nicht von einer Oxydation des Wassers hergeleitet werden. Wie aber kann es dann geschehen, dass ein anscheinend hoch oxydirter Körper sich da bildet, wo bradoxydable Substanzen keine Oxydation erleiden? Ich suchte lange vergeblich nach der Lösung dieses Räthsels, denn ich stand unter dem Banne der Ansicht, von der auch jetzt noch viele Chemiker sich nicht losreissen können, dass H_2O_2 eine höhere Oxydationsstufe des Wasserstoffs sei und fand die Lösung erst durch die Erkenntniss, dass H_2O_2 nicht ein höheres Oxyd, sondern ein Reductionsproduct und zwar die Verbindung eines Sauerstoffmoleküls mit Wasserstoff ist[3]), die denselben chemischen Charakter besitzt,

---

[1]) Traube, diese Berichte XVIII, 1886.

[2]) Wurster, diese Berichte XIV, 3195.

[3]) Das Problem der langsamen Verbrennung ist, wie man sieht, eng verknüpft mit dem alten Problem der Structur des Wassersuperoxydes. Meine Annahme, dass H_2O_2 eine Sauerstoffmolekülverbindung ist, dass es überhaupt zahlreiche Sauerstoffmolekülverbindungen giebt, die im Wesentlichen mit den sogenannten »Antozoniden« Schönbein's zusammenfallen, ist, als der Valenztheorie angeblich widersprechend, auf mehrfachen Widerspruch gestossen. Ich werde auf diese Einwürfe an anderer Stelle ausführlicher zurückkommen und möchte einstweilen nur bemerken, dass, wie ich sehe, schon früher aus

wie der ebenfalls durch sein Reductionsvermögen ausgezeichnete Palladiumwasserstoff. Nicht die Sauerstoffmoleküle werden in den Processen der langsamen Verbrennung gespalten, sondern die Moleküle des zum Zustandekommen dieser Processe durchaus erforderlichen Wassers. Die Hydroxylgruppen desselben treten an den autoxydablen Körper, der restirende Wasserstoff an das O-Molekül[1]).

$$Zn + \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}H + O_2 = Zn(OH)_2 + H_2O_2.$$

Das Wasserstoffhyperoxyd ist hier kein Nebenproduct, sondern sämmtlicher in Action tretender Sauerstoff geht in H_2O_2 über, und wenn trotzdem mitunter nur Spuren von Wasserstoffhyperoxyd auftreten, so liegt dies daran, dass es in einem zweiten Process durch den Autoxydator selbst fast gänzlich wieder zerstört wird. $Zn + H_2O_2 = Zn(OH)_2$. Je rascher in dieser Weise die Zerstörung erfolgt, um so geringer sind die bei der langsamen Verbrennung zum Vorschein kommenden Mengen des Wasserstoffsuperoxydes. Während in dem ersten Process die Vereinigung des O-Moleküls mit Wasserstoff erfolgt, tritt erst in dem zweiten Process die Spaltung des Sauerstoffmoleküls ein, indem sich aus H_2O_2 2 Hydroxyle bilden.

Bezüglich des zweiten Processes ist noch zu bemerken, dass Wasserstoffhyperoxyd bei seinem nur geringen Oxydationsvermögen hauptsächlich nur solche Körper oxydirt, die, wie eben die Autoxydatoren, vermöge ihres kräftigen Reductionsvermögens sein Molekül in Hydroxyle zu spalten im Stande sind. Die bradoxydablen Körper, denen diese Fähigkeit abgeht, werden durch H_2O_2 wenig oder gar nicht verändert, namentlich dann nicht, wenn der Autoxydator[2])

---

sehr triftigen Gründen ein Körper als Sauerstoffmolekülverbindung angesprochen wurde, ohne dass man meines Wissens ein Bedenken dagegen erhob. Hoppe-Seyler (Zeitschr. für physiolog. Chemie II, 28. 1878) sagte: »Das Oxyhämoglobin ist eine Molekularverbindung des Hämoglobins mit einem Molekül Sauerstoff, das ohne Oxydation aufgenommen werden kann, unähnlich dem Stickoxyd und der salpetrigen Säuren, deren Veränderungen zu einander nur als Oxydation und Reduction aufgefasst werden können.« Niemand wird nach meinen Versuchen ferner noch behaupten können, dass im H_2O_2 der Wasserstoff bereits oxydirt ist. Es giebt, wie ich wiederholt auseinandergesetzt habe (diese Berichte XVIII, 1885 und XIX, 1112), nur ein Oxyd des Wasserstoffs — das Wasser. Wasser kann durch kein Reagens höher oxydirt werden, während H_2O_2 im Gegentheil unverbrannten Wasserstoff enthält, der durch die activen O-Atome aller kräftigen Oxydationsmittel (unter Freiwerden des angelagerten O-Moleküls) selbst erst zu Wasser oxydirt wird. $H_2(O_2) + O = H_2O + O_2$.

[1]) Traube, diese Berichte XV, 667.

[2]) Ist bei der langsamen Verbrennung des Zinks Indigosulfosäure zugegen, so wird dieselbe bei sehr langer Dauer des Versuches in minimaler

selbst zugegen ist, der fast die gesammte Menge des H_2O_2 schon bei dessen Entstehung vorweg zur eignen Oxydation in Beschlag nimmt.

Die Autoxydatoren, weit entfernt, kräftige Oxydationen zu veranlassen, wirken bei unbehindertem Zutritt von Sauerstoff ebenso reducirend, wie in einer Atmosphäre von Stickstoff. Kaliumnitratlösung wird durch Zink auch in Gegenwart von Sauerstoff energisch desoxydirt und der Sauerstoff selbst dabei ebenfalls reducirt, so dass sich neben Nitrit auch Wasserstoffhyperoxyd bildet[1]) — eine Thatsache, die sich schwerlich mit der früher angenommenen Structur des letzteren Körpers vereinigen lässt.

Weitere Versuche haben die oben gegebene Erklärung des Autoxydationsprocesses in allen Theilen bestätigt. Während in den Theorieen von Schönbein und Hoppe-Seyler die wesentliche Rolle, die das Wasser in den Autoxydationsprocessen spielt, gänzlich ausser Acht gelassen ist, durch ihre Theorieen überhaupt keine Erklärung finden kann, habe ich festgestellt, dass Zink, Blei, Eisen bei Abwesenheit von Wasser auf Sauerstoff nicht einwirken, auch dann nicht, wenn Flüssigkeiten zugegen sind, die Sauerstoff noch leichter absorbiren, als Wasser, z. B. Alkohol[2]), woraus unmittelbar hervorgeht, dass das Sauerstoffmolekül bei gewöhnlicher Temperatur direct nicht spaltbar ist.[3])

Dagegen besitzt das Sauerstoffmolekül vermöge des festen Zusammenhanges seiner beiden Atome die Fähigkeit,

---

Menge zerstört und zwar durch langsame Action des sich stets neu bildenden Wasserstoffhyperoxyds (diese Berichte XV, 664).

[1]) Traube, diese Berichte XV, 665.

[2]) Traube, diese Berichte XVIII, 1877.

[3]) Man könnte allerdings noch einwenden, dass die unedlen Metalle, Zink oder Blei sich in sauerstoffhaltigem Alkohol vielleicht mit einer äusserst dünnen Oxydschicht überziehen, die die weitere Einwirkung des O_2 verhindert; aber nach neueren von mir angestellten Versuchen ist selbst flüssiges Blei- oder Zinkamalgam gegen absoluten Alkohol und O_2 indifferent. Ueberdies ist die Unspaltbarkeit des O-Moleküls selbst für hohe Temperatur nachgewiesen.

Dixon (Chem. News, Bd. 46, 152; Chem. Centralblatt 1882, 748) fand, dass ein Gemenge von Kohlenoxyd und Sauerstoff bei Abwesenheit von Wasser nicht zur Explosion gebracht werden kann.

Baker (Chem. Centralblatt 1885, 521) zeigte die Unverbrennlichkeit von Kohle und Phosphor in völlig trocknem Sauerstoff. Die Verbrennung von Kohlenoxyd bei Gegenwart von Wasser geht, wie ich gefunden habe, unter Bildung von Wasserstoffhyperoxyd vor sich (diese Berichte XVIII, 1892).

sich unzerlegt mit nascirendem Wasserstoff zu Wasserstoffhypperoxyd zu verbinden. Führt man z. B. sogenannten indifferenten Sauerstoff dem an der Kathode des galvanischen Stromes auftretenden Wasserstoff zu, so entsteht H_2O_2 [1]) und zwar die quantitative Menge (auf 2 Gewichtstheile Wasserstoff 34 Gewichtstheile H_2O_2) [2]).

Ueberhaupt kann H_2O_2, wie des Weiteren nachgewiesen wurde, synthetisch nur durch Einwirkung von molecularem Sauerstoff auf Wasserstoff, niemals durch Oxydation von Wasser entstehen [3]).

Während nun Zink das Sauerstoffmolekül nicht zu zerlegen, andererseits aber auch Wasser nicht direct zu zersetzen vermag [4]), tritt sofort Reaction ein, wenn alle drei Körper: Zink, Sauerstoff und Wasser zusammentreffen, welches letztere alsdann durch den gemeinschaftlichen Begriff der beiden Ersteren gemäss der bereits oben mitgetheilten Gleichung zerlegt wird.

In der That wurde festgestellt, dass die unedlen Metalle bei ihrer Autoxydation in Hydroxyde [5]) übergehen, nicht, wie Schönbein und Hoppe—Seyler annahmen, in Oxyde.

Dass endlich die langsame Verbrennung in zwei aufeinander folgenden Phasen verläuft, geht aus der langsamen Verbrennung des

---

[1]) Diese Berichte XV, 2434. Ferner Sitzber. der Berl. Akad. 1887, 1041.

[2]) Der moleculare Sauerstoff verbindet sich also an der Kathode in derselben Weise mit Wasserstoff, wie das Palladium.

Auch in anderen Fällen spielt das Palladium dieselbe Rolle, wie das Sauerstoffmolekül.

Bringt man bei Ausschluss der Luft Zink, Palladium und Wasser zusammen, so wird das letztere nach meinen Beobachtungen ebenfalls in Hydroxyl und Wasserstoff zerlegt.

$$Zn + \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} H + 4Pd = Zn(OH)_2 + Pd_4H_2.$$

Das Zink erleidet sonach bei Gegenwart von Palladium dieselbe langsame Verbrennung, wie bei Gegenwart des molecularen Sauerstoffs. (Auch mit Platin entwickelt Zink bei Gegenwart von Wasser Wasserstoff, der sich aber hier frei entwickelt.) Das Sauerstoffmolekül wirkt ferner, allerdings erst in Glühhitze, ebenso direct auf Wasserstoffgas ein, wie Palladium bei schwach erhöhter Temperatur. Im ersteren Falle entsteht $(O_2)H_2$, im letzteren Falle Pd_2H (oder Pd_4H_2). — Endlich treibt der moleculare Sauerstoff das Pd aus seiner Verbindung mit Wasserstoff aus, indem er sich dem Metall substituirt. $Pd_4H_2 + O_2 = Pd_4 + (O_2)H_2$. (Bei diesem letzteren Process ist allerdings die Anwesenheit von Wasser nöthig, aber das Endresultat ist das nämliche. Diese Berichte XVIII, 1883.)

[3]) M. Traube, diese Berichte XIX, 1111 und XVIII, 1885.

[4]) M. Traube, diese Berichte XVIII, 1881.

[5]) M. Traube, diese Berichte XVIII, 1878.

an der Kathode des galvanischen Stroms sich entwickelnden Wasserstoffs hervor. Hier gelang es, die beiden Processe vollständig von einander zu trennen.

Führt man demselben unter geeigneten Versuchsbedingungen molekularen Sauerstoff zu, so geht er zunächst seiner gesammten Menge nach in Wasserstoffsuperoxyd über

$$H\,2H + O_2 = H_2O_2 \quad .$$

und erst im weiteren Verlaufe tritt, durch Reduction des Wasserstoffhyperoxyds, die Bildung von Wasser ein

$$2H + H_2O_2 = 2H_2O.$$ [1])

Das Wasserstoffhyperoxyd tritt hier ausserdem in so beträchtlichen Mengen auf, dass dessen Natur als nothwendiges Zwischenproduct in den Processen der langsamen Verbrennung auch dadurch schon erwiesen ist. Der Gehalt der Flüssigkeit an H_2O_2 steigt auf 2610 mg in 1 Liter [2]).

Diese Erklärungsweise der langsamen Verbrennung steht auch in Uebereinstimmung mit den Ergebnissen der Thermochemie. Hiernach können nur solche Metalle das Wasser zersetzen, deren Hydroxyde eine erheblich grössere Bildungswärme besitzen, wie das Wasser (dessen Bildungswärme 68.4 Cal. beträgt), wie z. B. Kalium, Calcium, Magnesium u. s. w. Eisen, Blei und andere Metalle dagegen, deren Hydroxyde nur eine nahezu gleiche oder geringere Bildungswärme (nämlich 68.3 resp. 50 Cal.) besitzen, sind auf Wasser ohne Einwirkung [3]). Tritt jedoch Sauerstoff hinzu, so kann die Zerlegung des Wassers nach der oben citirten Gleichung erfolgen, $Pb + 2H_2O + O_2 = Pb(OH)_2 + H_2O_2$, da dann zu der Bildungswärme des Hydroxydes noch diejenige des Wasserstoffhyperoxydes aus Wasserstoff und indifferentem Sauerstoff hinzukommt, welche beide zusammengenommen zweifellos grösser sind, als die Bildungswärme des Wassers [4]).

---

[1]) M. Traube, Sitzungsber. d. Berl. Akad. 1043.

[2]) Schönbein erhielt bei Schütteln von Zinkamalgam mit 1 procentiger Schwefelsäure und Luft eine Lösung, die $^1/_{6000}$ H_2O_2, d. h. 170 mg im Liter enthielt. Das war das Maximum, das Schönbein in seinen Versuchen über langsame Verbrennung erzielen konnte. (Verh. d. naturf. Ges. Basel. N. F. II. 449.)

[3]) Horstmann, Theor. Chem. 1885. 579. Eine Ausnahme macht Zink, dessen Verbrennungswärme zu Hydroxyd 82.7 Cal. beträgt und nach meinen Beobachtungen Wasser bei Ausschluss der Luft nicht zerlegt.

[4]) Das Kupfer, das bei seiner Verbrennung (zu Oxydul) nur 41 Cal. entwickelt, vermag auch bei Gegenwart von indifferentem Sauerstoff das Wasser nicht mehr zu zersetzen.

Während Hoppe-Seyler[1]) auf Grund seiner Theorie zu der Folgerung gelangt, dass die Anwesenheit oxydabler Körper die Bildung von H_2O_2 in den Processen der langsamen Verbrennung hindern müsse, ist dies, in Uebereinstimmung mit meiner Erklärungsweise, nicht der Fall. Schon früher hatte ich gefunden, dass auch in Anwesenheit von Ammoniak oder Indigosulfosäure die Bildung von Wasserstoffhyperoxyd bei der langsamen Verbrennung des Zinks stattfindet[2]). Auch wird diese Bildung, wie aus neuerdings angestellten Versuchen herrvorgeht (s. experim. Anhang I) durch Kohlenoxyd oder Oxalsäure nicht verhindert. Es kann sogar, nach einer Beobachtung meines früheren Assistenten, des Hrn. Dr. Lustig[3]), durch die Anwesenheit eines bradoxydablen Körpers die Menge des auftretenden Wasserstoffhyperoxydes beträchtlich gesteigert werden:

Während beim Schütteln von flüssigem Zinkamalgam mit verdünnter Schwefelsäure und Luft der Gehalt an Wasserstoffhyperoxyd nur die Höhe von ca. 170 mg im Liter erreicht, steigt er bei Anwesenheit von viel Alkohol auf mehr als 3000 mg im Liter[4])! Der Alkohol bleibt dabei unverändert und wirkt passiv nur insofern, als das in ihm gelöste Wasserstoffhyperoxyd nur sehr langsam von Zinkamalgam zerstört wird[5]).

Eine scheinbare Ausnahme unter den autoxydablen Körpern bildet der Palladiumwasserstoff, welcher in der That, wie Hoppe-

---

[1]) Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chem, II, 24 sagt: Auch das (durch nascirenden Wasserstoff frei gemachte) Sauerstoffatom wird, wenn es keine anderen oxydablen Stoffe vorfindet, entweder Wasserstoffhyperoxyd oder O_3 mit Wasser oder indifferenten Sauerstoff bilden«. In dieser Bemerkung liegt schon an sich ein Widerspruch, denn da »sich ein oxydabler Körper in den Processen der langsamen Verbrennung in allen Fällen vorfindet«, nämlich der Autoxydator selbst, müsste in allen Fällen die Bildung von Wasserstoffhyperoxyd ausbleiben.

[2]) M. Traube, diese Berichte XV, 664.

[3]) V. Lustig, D. R.-P. 40690, 1. October 1886.

[4]) Also noch höher als an der Kathode des galvanischen Stroms. Die sehr beachtenswerthe Beobachtung des Hrn. Dr. Lustig, die meine Erklärung der langsamen Verbrennung in ausgezeichneter Weise bestätigt, steht nicht ausser Zusammenhang mit meinen Arbeiten. Sie war von Herrn Dr. Lustig in meinem Laboratorium selbstständig gemacht worden, nachdem meine quantitativen Versuche über ektrolytische Entstehung des Wasserstoffhyperoxyd unter seiner Assistenz bereits beendet waren.

[5]) Beiläufig bemerkt, ist die bisherige Annahme, dass Wasserstoffhyperoxyd eine höhere Oxydationsstufe des Wasserstoffs sei, auch mit der Thatsache seiner Bildung bei Anwesenheit grosser Mengen bradoxydabler Stoffe kaum vereinbar.

Seyler und später Baumann gefunden haben, kräftige Oxydationen anwesender bradoxydabler Körper, wie Jodkaliumlösung, Indigosulfosäure, Kohlenoxyd, bewirkt. Diese Oxydationen rühren jedoch nicht, wie Hoppe-Seyler annimmt, von, aus dem anwesenden indifferenten Sauerstoff abgespaltenen Atomen her, sondern: der an Palladium schwach gebundene, der langsamen Verbrennung fähige Wasserstoff bildet zunächst, wie andere Autoxydatoren, bei Zutritt von Sauerstoff sofort Wasserstoffsuperoxyd [1]), welches dann durch die Mitwirkung des Palladiums die Fähigkeit erlangt, jene kräftigen Oxydationen auszuführen.

Es ist mir in der That gelungen, diese beiden auf einander folgenden Processe vollständig von einander zu trennen.

Schüttelt man Palladiumwasserstoff mit Sauerstoff und Jodkaliumstärkelösung, so wird diese zunächst nicht oxydirt, während sich sofort Wasserstoffsuperoxyd bildet [2]). Entfernt man jetzt das mit Wasserstoff beladene Palladium und ersetzt es durch ausgeglühtes (wasserstofffreies), so tritt allmählich Bläuung ein, indem durch das Edelmetall Sauerstoff aus dem Wasserstoffhyperoxyd auf das Jodkalium übertragen wird [3]).

In derselben Weise verhält sich Indigosulfosäure. Auch hier bildet sich beim Schütteln mit Palladiumwasserstoff und Sauerstoff, ehe noch der Farbstoff eine Veränderung erlitten hat, in wenigen Minuten Wasserstoffhyperoxyd, welches dann später unter der katalytischen Mitwirkung des Palladiums den Farbstoff allmählich zerstört [4]). (S. experim. Anhang III.)

---

[1]) M. Traube, diese Berichte XV, 2429.

[2]) Dieser Versuch beweist auch unmittelbar, dass hier keine Abspaltung von Sauerstoffatomen statt hat. Denn solche aktiven Atome würden die Bläuung der Stärkelösung sofort bewirken müssen, während sie thatsächlich erst dann erfolgt, wenn sich bereits Wasserstoffhyperoxyd gebildet hat. An der Anode des galvanischen Stroms bläuen die daselbst auftretenden Sauerstoffatome Jodzinkstärke augenblicklich.

[3]) Man kann die Anwesenheit des Wasserstoffhyperoxyd sehr leicht nach der bekannten Schönbein'schen Reaction durch Zusatz von Eisenvitriol erkennen, welcher rasche Bläuung des in der Flüssigkeit bereits vorhandenen Jodkaliumkleisters hervorruft.

[4]) In meinen früheren Versuchen (XV, 2432) konnte infolge jetzt erst ermittelter Ursachen die Mitwirkung des Palladiums bei der Oxydation der Indigosulfosäure nicht sicher constatirt worden und wurde dem Wasserstoffhyperoxyd allein zugeschrieben. Es hat sich jedoch bei neuerdings wiederholten Versuchen herausgestellt, dass Wasserstoffhyperoxyd allerdings schon an sich den Farbstoff zu oxydiren vermag, aber in unverhältnissmässig längerer Zeit, als bei Mitwirkung von Palladium. (S. experim. Anhang III.)

Auch die von Baumann[1]) beobachtete Oxydation des Kohlenoxyds geht in der nämlichen Weise vor sich. Es entsteht Wasserstoffhyperoxyd, das, an sich gegen Kohlenoxyd gänzlich indifferent[2]), dasselbe sehr energisch bei Anwesenheit von Palladium[3]) oxydirt.

Welche wesentliche Rolle das Palladium bei diesem Vorgange spielt, geht auch aus der Thatsache hervor, dass es selbst dann, wenn es keinen Wasserstoff enthält, schon an sich bei Gegenwart von Sauerstoff die Oxydation des Kohlenoxyds durch Sauerstoffübertragung bewirkt[4]).

Andererseits ist, wie bereits erwiesen, die langsame Verbrennung rein reducirender Körper, z. B. des Zinks, die ebenfalls von Wasserstoffhyperoxydbildung begleitet ist, selbst bei mehrtägiger Einwirkung nicht im Stande, die Verbrennung des Kohlenoxyds zu bewirken[5]). Die oxydirende Wirkung des Palladiumwasserstoffs kann demnach nicht von dessen Wasserstoffgehalt allein herrühren, und so ist denn die Mitwirkung des Palladiummetalls bei der Oxydation des Kohlenoxyds nach jeder Richtung ausser Zweifel gestellt[6]).

Auch habe ich inzwischen noch folgende Versuche gemacht, die wegen raschen, mit Farbenwechsel verknüpften Verlaufs zur Demonstration besonders geeignet erscheinen. Schüttelt man Palladiumwasserstoff (ca. 1 g) bei Gegenwart von Luft mit 36 ccm einer wässerigen Lösung von Tetramethylparaphenylendiamin, die mit Schwefelsäure sehr schwach sauer gemacht ist[7]), so wird die Lösung durch Oxydation allmählich tief violett. Schüttelt man aber nur 5 Minuten lang, so ist die Lösung noch farblos, obgleich sich bereits

---

[1]) Baumann, Zeitschr. f. physiol. Chem. 5, 244 (1881).

[2]) Remsen, Chem. Centralblatt (1882), 609.

[3]) M. Traube, diese Berichte XVI, 127.

[4]) M. Traube, diese Berichte XVI, 129.

[5]) M. Traube, diese Berichte XVI, 128.

[6]) Baumann (diese Berichte XVI, 2150) und Remsen und Keiser (Amer. Chem. Journ. 4, 454. Chem. Centralblatt 1883, 465) haben die Oxydation des Kohlenoxyds durch Wasserstoffhyperoxyd bei Gegenwart von Palladium bestätigt. Gleichwohl stellt Hoppe-Seyler, ohne experimentelle Nachprüfung eine solche Wirkung des Palladiums in Abrede (Zeitschr. für physiol. Chem. 10, 34) und behauptet nach wie vor, dass die Beobachtungen über Palladiumwasserstoff völlig beweisend sind für seine Theorie der Activirung des Sauerstoffs durch nascirenden Wasserstoff.

[7]) Eine solche schwach saure Lösung des Tetraderivats hält sich viele Tage unverändert, während eine rein wässerige Lösung sich ziemlich rasch an der Luft färbt.

Wasserstoffhyperoxyd gebildet hat[1]), und entfernt man zu diesem Zeitpunkt das Wasserstoffpalladium, so bleibt die wasserstoffhyperoxydhaltige Flüssigkeit auch dann noch farblos. In dem Moment jedoch, wo man ausgeglühtes Palladium oder Platin zusetzt, tritt intensive Färbung ein, indem der Sauerstoff aus dem Wasserstoffhyperoxyd auf das Tetraderivat übertragen wird[2]).

Es ist oben erwähnt, dass das Tetramethylderivat beim Schütteln mit Zink, Wasser und Luft sich nicht oxydirt. Dies geschieht jedoch sofort, wenn ausgeglühtes Palladium zugefügt wird. Palladium mit Zink verhält sich demnach gegen den Tetrakörper, wie Palladiumwasserstoff.

Hervorzuheben ist noch, dass Palladium (oder Platin) nicht nur Sauerstoff aus dem Wasserstoffhyperoxyd, sondern auch den indifferenten Sauerstoff der Luft, auf Di- und Tetramethylparaphenylendiamin zu übertragen fähig ist — ein Verhalten, das sich zur Demonstration dieser merkwürdigen Eigenschaft der Platinmetalle sehr eignet.

Wo überhaupt die langsame Verbrennung reducirender Körper von kräftigen Oxydationen anwesender bradoxydabler Körper begleitet ist, wird man immer annehmen müssen, dass diese Wirkung, wie bei dem Palladiumwasserstoff, nicht von dem Autoxydationsprocess selbst herrührt. So z. B. oxydirt sich Kupfer beim Schütteln mit Ammoniak und Luft rasch zu Hydroxyd, das in Ammoniak gelöst bleibt. Gleichzeitig entstehen auch höchst beträchtliche Mengen von Nitrit. Diese Oxydation des Ammoniaks zu Nitrit wird jedoch hier nicht durch die Autoxydation des Kupfers bewirkt, sondern durch das entstandene Kupferoxyd, welches sich, wie Schönbein[3]) gefunden

---

[1]) Während die gewöhnlichen Oxydationsmittel die schwach schwefelsaure Lösung des Wuster'schen Di- und Tetraderivats sofort intensiv färben, geschieht dies durch Wasserstoffhyperoxyd erst nach sehr geraumer Zeit. Die Färbung wird jedoch, wie ich gefunden habe, auch durch Wasserstoffhyperoxyd sofort bewirkt, wenn man noch etwas Ferrosulfat zusetzt. Dieses Verhalten kann ich als sehr empfindliche Reaction auf Wasserstoffhyperoxyd empfehlen.

[2]) Dass bei dem Schütteln mit Palladiumwasserstoff und O_2 das Tetraderivat nicht sofort gebläut wird, sondern sich vorher Wasserstoffhyperoxyd bildet, ist an sich schon ein Beweis dafür, dass abgespaltene Sauerstoffatome bei diesem Process nicht auftreten, da, wie bereits bemerkt, alle Oxydationsmittel, die aktive Sauerstoffatome enthalten, das Tetraderivat augenblicklich zu Farbstoff oxydiren.

[3]) Schönbein, Verh. d. Bas. naturf. Ges. Basel. N. F. III, 195.

hat, durch die Fähigkeit, Ammoniak bei Gegenwart von Luft in Nitrit überzuführen, auszeichnet. In Ammoniak gelöstes Kupferhydroxyd ist, wie Loew [1]) festgestellt hat, ein energischer Sauerstoffüberträger.

Reducirende Körper, als solche, bewirken sonach Oxydationen nicht, und wo man solche beobachtet zu haben glaubte, sind sie nachweislich oder wahrscheinlich von Sauerstoffüberträgern verursacht, die, wie das Palladium, nicht nur den freien, sondern auch, und zwar noch viel energischer, den disponiblen Sauerstoff des H_2O_2 auf bradoxydable Körper zu übertragen vermögen [2]).

Es scheint überhaupt, dass bradoxydable Körper durch indifferenten Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur nur dann oxydirt werden können, wenn Sauerstoffüberträger zugegen sind. Ein anderer Weg, solche Oxydationen zu bewirken, ist, bis jetzt wenigstens, nicht mit Sicherheit bekannt.

Entgegenstehende Annahmen haben sich als irrthümlich erwiesen.

In welcher Weise die Uebertragung des Luftsauerstoffs auf bradoxydable Körper vor sich geht, habe ich durch Versuche zu ermitteln gesucht, über die ich später zu berichten beabsichtige.

Experimenteller Anhang.

I. Quantitative Versuche über das Verhalten des aus verdünnter Schwefelsäure durch Zinkamalgam nascirenden Wasserstoffs gegen Oxalsäure und Kohlenoxyd.

Bekanntlich bilden sich beim Schütteln von Zink mit Luft und Wasser oder verdünnter Schwefelsäure minimale Mengen Wasserstoffhyperoxyd. Die Mengen sind jedoch, wie Schönbein fand, grösser, wenn das Zink als Amalgam angewandt wird. Die nachfolgenden Versuche wurden angestellt, um zu ermitteln, ob sich bei Anwendung von Zinkamalgam Wasserstoffhyperoxyd auch dann bildet, wenn bradoxydable Körper zugegen sind und ob diese letzteren hierbei oxydirt werden, wie es nach der Theorie von Hoppe-Seyler der Fall sein müsste. Schüttelte man 25.992 g 1 procentiges flüssiges Zinkamalgam mit 5 ccm

---

[1]) Loew, Chem. Centralbl. 1879, 18 und Journ. für prakt. Chem. 18, 298, (1878).

[2]) Palladium bewirkt, wie bereits erwähnt, die Oxydation der Indigosulfosäure und des Jodkaliums durch Luftsauerstoff nicht, wohl aber durch Wasserstoffhyperoxyd, während es auf Kohlenoxyd und Di- oder Tetramethylparaphenylendiamin beide Formen des Sauerstoffs überträgt. Wasserstoffhaltiges Palladium zeigt demnach ein intensiveres und umfassenderes Oxydationsvermögen, als wasserstofffreies, insofern ersteres bei Zutritt der Luft sofort Wasserstoffhyperoxyd erzeugt.

½ procentiger Schwefelsäure, in der 30 mg krystallisirter Oxalsäure gelöst waren, und mit Luft 10 Minuten lang, so blieb die Flüssigkeit klar[1]) und enthielt, wie die Reactionen mit Titansäure und mit Jodzinkstärke-Kupfersulfat[2]) ergaben, Wasserstoffsuperoxyd. Wäre bei dem Schütteln mit Luft Oxalsäure oxydirt worden, so hätte die Flüssigkeit nachher weniger Permanganat reduciren müssen, als vor dem Versuch; indess war das Gegentheil der Fall. Unter der weiterhin bestätigten Voraussetzung, dass die Oxalsäure unverändert geblieben war, berechnet sich aus dem Mehrverbrauch des Permanganats die Gesammtmenge des Wasserstoffhyperoxyds, die sich trotz der Anwesenheit von Oxalsäure gebildet hatte, = 1.37 mg[3]).

Das angewandte Zinkamalgam hatte während des Versuches einen Gewichtsverlust von 62 mg an Zink erlitten, entsprechend 1.9 mg nascirendem Wasserstoff.

Die Wasserstoffmenge hätte nach der Ansicht von Hoppe-Seyler hinreichen müssen, 119.7 mg Oxalsäure d. i. das Vierfache der angewandten Menge zu oxydiren.

Statt dessen wird die Oxalsäure hier überhaupt nicht angegriffen, da, wie man sich überzeugte, keine Spur von Kohlensäure auftrat.

Hervorzuheben ist noch, dass Zink, in Form von flüssigem Amalgam, bei Ausschluss der Luft und gewöhnlicher Temperatur auf verdünnte (½ oder 1 procentige) Schwefelsäure nur sehr langsam und unter äusserst schwacher Wasserstoffentwicklung einwirkt[4]). Schüttelte man 25 g Amalgam mit ca. 50 ccm ½ procentiger Schwefelsäure, die 30 mg Oxalsäure enthielt, 10 Minuten lang, so lösten sich in der That nur 2 mg Zink auf, während bei Zutritt der Luft in der gleichen Zeit, wie oben erwähnt, die aufgelöste Menge 62 mg betrug. Die Auflösung des Zinks wird also durch Zutritt von Luft, wenn auch nicht bedingt, doch auffallend beschleunigt[5]).

---

[1]) Erst nach mehrstündigem Stehen setzt sich aus der klaren Lösung ein Niederschlag von oxalsaurem Zink ab.

[2]) Das Nähere über diese sehr empfindliche Reaction auf Wasserstoffhyperoxyd auch in stark saurer Lösung: Traube, diese Berichte XVII, 1062.

[3]) Ein zweiter Versuch bestätigte das Resultat.

[4]) Gegen Wasser ist Zinkamalgam gänzlich indifferent und entwickelt aus demselben bei Ausschluss der Luft auch in mehreren Wochen kein Wasserstoffgas, während es bei Zutritt der Luft mit wenig Wasser, auch nur 1 Minute geschüttelt, dasselbe unter Bildung von Zinkhydroxyd intensiv trübt.

[5]) Damit erledigt sich auch der Einwand Hoppe-Seyler's (diese Berichte XX, 118), in meinen Versuchen mit Zink, verdünnter Schwefelsäure und Luft würde der Sauerstoff nur deshalb nicht activirt, weil »er garnicht an den Ort gelangen kann, an dem der Wasserstoff entsteht«. In vorliegenden Versuchen mit Zinkamalgam wird eben der Wasserstoff der Hauptsache nach nur da frei, wo der Sauerstoff zutritt.

In gleicher Weise wie Oxalsäure, verhielt sich Kohlenoxyd. 300 ccm dieses Gases mit dem gleichen Volum kohlensäurefreier Luft gemengt, wurden mit 50 ccm 1 procentiger Schwefelsäure und 20 g flüssigem Zinkamalgam 10 Min. lang geschüttelt. Es hatten sich dann 1.8 mg Wasserstoffhyperoxyd gebildet, während keine Spur von Kohlensäure entstanden war.

Es wird also durch nascirenden Wasserstoff bei Gegenwart von Luft Oxalsäure und Kohlenoxyd nicht oxydirt und auch bei Gegenwart der letzteren oxydirbaren Substanzen Wasserstoffhyperoxyd in erheblicher Menge gebildet.

II. Ueber die Bildung von Wasserstoffhyeroxyd durch Einwirkung von Palladiumwasserstoff auf Sauerstoff (Luft) bei Gegenwart von Wasser.

Wurden 4.6 g Palladiumblech von ca. 32 qcm Oberfläche, das mit 280 ccm Wasserstoff beladen war, mit 50 ccm Wasser und Luft geschüttelt, so waren entstanden nach

30	Min.	0.9	mg	Wasserstoffhyperoxyd
40	»	1.1	»	»
50	»	1.3	»	»
60	»	1.5	»	»

Wurde noch länger mit Luft geschüttelt, so nahm der Gehalt des Wassers an H_2O_2 nicht mehr zu, sondern blieb mit geringen Schwankungen auf derselben Höhe, da alsdann ebensoviel H_2O_2 durch den Palladiumwasserstoff zerstzört (reducirt) wird, als durch den Einfluss des Sauerstoffs entsteht. Mit neuem Wasser geschüttelt liefert dasselbe wasserstoffhaltige Palladiumblech neue Mengen H_2O_2.

Die absolute Menge des als Zwischenproduct auftretenden Wasserstoffhyperoxyds wächst mit der Menge des anwesenden Wassers, weil der Gehalt an H_2O_2 beim Schütteln so lange zunimmt, bis die Flüssigkeit ca. $^1/_{3000}$ ihres Gewichts davon enthält.

Ein Stück Palladiumblech (5 g), das mit nur 11 ccm Wasserstoff an der Kathode des galvanischen Stromes beladen war, gab trotz dieses geringen Wasserstoffgehaltes mit Luft und Wasser geschüttelt sofort H_2O_2, ja sogar bei Beladung mit 2 ccm Wasserstoff noch Spuren des Hyperoxyds.

III. Ueber das Verhalten des Palladiumwasserstoffs gegen Indigosulfosäure bei Gegenwart von Luft.

Wie Hoppe-Seyler gefunden hat, oxydirt Palladiumwasserstoff bei Gegenwart von Luft Indigosulfosäure. Meine Versuche hatten

mich s. Z. zu der Schlussfolgerung geführt[1]), dass sich hierbei zunächst H_2O_2 bildet, das dann, auch ohne Mithülfe des Palladiums, die Oxydation der Indigosulfosäure bewirke. Wurde nämlich die durch längeres Schütteln von Palladiumwasserstoff mit Indigolösung erhaltene, wasserstoffhyperoxydhaltige Flüssigkeit von dem Metallblech abgegossen und in 2 Theile getheilt, in die eine Hälfte ein Stück ausgeglühtes (wasserstofffreies) Palladiumblech gestellt, die andere ohne diesen Zusatz sich selbst überlassen, so entfärbten sich nach einiger Zeit beide Flüssigkeiten, und zwar die letztere mitunter früher als die erstere, so dass eine Mitwirkung des Palladiums nicht sicher zu constatiren war. Eine wegen dieses wechselnden Verhaltens neuerdings angestellte Untersuchung hat jedoch die Mitwirkung des Palladiums ausser Zweifel gestellt und die Ursache der früheren abweichenden Ergebnisse aufgeklärt.

Es lösen sich nämlich, wie endlich ermittelt wurde, beim Schütteln von Palladiumwasserstoff[2]) mit Wasser staubfeine Theilchen von dem Metall los, die, indem sie lange suspendirt bleiben und sich in den oben erwähnten Versuchen auch in der für palladiumfrei gehaltenen Flüssigkeitshälfte vorfinden, die Oxydation der Indigosulfosäure durch Uebertragung von Sauerstoff aus dem anwesenden H_2O_2 bewirken. Nachdem diese Quelle des Irrthums ermittelt war, wurde nunmehr die Flüssigkeit durch Papier filtrirt — der H_2O_2-Gehalt erlitt dadurch keine Veränderung — und es zeigte sich dann ausnahmslos, dass in der Flüssigkeitshälfte, der man ausgeglühtes Palladium zugesetzt hatte, die Färbung ungleich rascher abnahm, als in der palladiumfreien. Anwesenheit von etwas freier Schwefelsäure beschleunigt die Entfärbung.

Während bekanntlich Palladium das Wasserstoffhyperoxyd katalytisch in Sauerstoffgas und Wasser zerlegt, veranlasst es, wie oben nachgewiesen wurde, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Indigosulfosäure eine Oxydation derselben durch Uebertragung von Sauerstoff aus dem Wasserstoffhyperoxyd. Doch tritt diese Oxydation meist nur in beschränktem Maasse auf; ein grosser Theil des Wasserstoffhyperoxyds wird auch bei Gegenwart von Indigosulfosäure katalytisch unter Entwicklung von freiem Sauerstoffgas zerlegt, ohne zur Oxydation des Farbstoffs beizutragen. Wie die nachstehenden Versuche lehren, hängt es hauptsächlich von dem relativen Gehalt der Flüssigkeit an H_2O_2 ab, welcher von den beiden Processen,

---

[1]) Traube, diese Berichte XVI, 1206.

[2]) Mit Wasserstoff beladenes Palladium ist spröde und brüchig und behält diese Eigenschaft auch dann bei, wenn es durch Glühen von Wasserstoff befreit ist.

ob die Sauerstoffentwicklung oder die Sauerstoffübertragung, vorherrschend wird.

Versuch 1: 80 ccm Wasser, enthaltend 80 mg käufliches Wasserstoffhyperoxyd und eine bestimmte Menge indigosulfosaures Natrium (zerstörbar durch 0.15 mg activem Sauerstoff[1]), wurden mit 4.6 g ausgeglühtem Palladiumblech von ca. 32 qcm Oberfläche hingestellt. Es begann sehr bald Sauerstoffentwicklung und nach 2 Tagen war der ganze Vorrath von Wasserstoffhyperoxyd zerstört, der Farbstoff aber, wenn auch stark entfärbt, doch nicht gänzlich oxydirt.

Mithin waren von den 37.6 mg disponiblen Sauerstoff der zu dem Versuch verwandten 80 mg Wasserstoffhyperoxyd nicht einmal 0.15 mg, d. h. kaum $^1/_{250}$, auf den Indigofarbstoff übertragen worden. Fast die gesammte Menge des disponiblen Sauerstoffs war als Gas frei geworden, ohne den noch vorhandenen Rest des Farbstoffs zu oxydiren.

Versuch 2 wurde angestellt mit einer Lösung von indigosulfosaurem Natrium (entsprechend 0.07 activem Sauerstoff) in 80 ccm Wasser, der 5 g Palladium mit ca. 35 qcm Oberfläche und täglich 0.5 mg Wasserstoffhyperoxyd zugefügt wurde, das allemal nach 24 Stunden unter allmählicher Bleichung des Farbstoffs zerstört war. Nach 8 maligem Zufügen von Wasserstoffhyperoxyd war die Lösung vollständig entfärbt. Die im Ganzen zugesetzten 4 mg Wasserstoffhyperoxyd enthielten 1.9 mg disponiblen Sauerstoff, von welchem demnach $^1/_{29}$ zur Oxydation des Farbstoffs dienten. Versuch 3 unterschied sich von Versuch 2 lediglich dadurch, dass täglich nur 0.1 mg Wasserstoffhyperoxyd zugesetzt wurde. Auch hier war nach 8 Tagen vollständige Entfärbung eingetreten. Im Ganzen waren 0.8 mg Wasserstoffhyperoxyd mit 0.37 mg disponiblem Sauerstoff zugesetzt worden, wovon 0.07 mg, also ca. $^1/_5$ durch das Palladium auf den Farbstoff übertragen wurde[2]).

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass die Sauerstoffübertragung aus Wasserstoffsuperoxyd durch Palladium

---

[1]) d. h. die Menge des in der Lösung enthaltenen Farbstoffs hätte, wie eine vorangegangene Bestimmung durch Kaliumpermanganat ergab, 0.15 mg Sauerstoff zur Entfärbung erfordert.

[2]) In einem gleichzeitig angestellten Versuch genau derselben Art, aber ohne Palladium, hatte sich die Indigosulfosäure nach 8 Tagen nur erst sehr wenig entfärbt; dagegen war noch reichlich Wasserstoffhyperoxyd vorhanden, das auch in 14 Tagen noch keine vollständige Entfärbung bewirkte — eine weitere Bestätigung dafür, dass ohne Mitwirkung des Palladiums die Oxydation der Indigosulfosäure durch Wasserstoffhyperoxyd nur sehr langsam erfolgt. Beiläufig bemerkt, wurden alle Versuche mit Indigosulfosäure unter Ausschluss des Sonnenlichts angestellt.

auf Indigosulfosäure (und wohl auch auf andere bradoxydable Körper) hauptsächlich dann erfolgt, wenn der relative Gehalt der Flüssigkeit an Wasserstoffsuperoxyd nur sehr gering ist (Versuch 3); andernfalls wird der grösste Theil des Wasserstoffhyperoxyds durch Palladium unter Sauerstoffentwicklung zerlegt, so dass selbst sehr beträchtliche Mengen von Wasserstoffsuperoxyd die vollständige Oxydation der Indigosulfosäure nicht zu bewirken im Stande sind (Versuch 1). Es ist wahrscheinlich, dass, wenn die Wasserstoffhyperoxyd-Lösung noch verdünnter als $\frac{1}{800000}$ ist, der disponible Sauerstoff durch Palladium vollständig auf Indigosulfosäure übertragen wird. Solche günstige Bedingungen sind bei der allmählichen Einwirkung von Luft auf Palladiumwasserstoff gegeben, insofern hier immer nur geringe, aber fortdauernd sich erneuernde Mengen von Wasserstoffhyperoxyd entstehen.

Auch die Anwesenheit geringer Mengen Schwefelsäure begünstigt, wie weitere Versuche lehrten, die Sauerstoffübertragung durch Palladium, während sie die Sauerstoffentwicklung selbst bei relativ grösserem Wasserstoffhyperoxyd-Gehalt der Flüssigkeit herabsetzt.

IV. Ueber das Verhalten des Palladiumwasserstoffs gegen Ammoniak bei Gegenwart von Sauerstoff.

Die auffällige Thatsache, dass Palladiumwasserstoff trotz seines sonst kräftigen Oxydationsvermögens bei Gegenwart von Luft Ammoniak nicht zu Nitrit oxydirt[1]), habe ich durch einige Versuche aufzuklären versucht.

Zunächst wurde die Thatsache selbst nochmals festgestellt. Es wurden 4.6 g Palladiumblech von ca. 32 qcm Oberfläche, das mit ca. 280 ccm Wasserstoff beladen war, mit sehr verdünntem Ammoniak (10 Tropfen Aetzammoniak in 50 ccm Wasser) und Luft 30 Minuten lang geschüttelt. Die Prüfung mit Metaphenylendiamin ergab alsdann, dass sich Nitrit nicht gebildet hatte (auch Nitrat war nicht vorhanden), während Jodzinkstärke-Kupfersulfat[2]) und Titansäure intensive Reactionen auf Wasserstoffhyperoxyd ergaben.

Ferner bot man 5 g Palladiumblech, mit ca. 200 ccm Wasserstoff beladen, unter einer Glocke in flacher Schale mit 130 ccm concentrirter Ammoniakflüssigkeit, die das Blech nur zum Theil bedeckte, dem allmäligen Zutritt der Luft dar. Auch nach 6 Tagen war keine Spur Nitrit oder Nitrat vorhanden, dagegen schwache Reaction auf Wasserstoffhyperoxyd. Schüttelte man dann das Palladiumblech auch nur 2 Minuten mit Luft und Ammoniak, so bildete sich reichlich Wasserstoffhyperoxyd.

---

[1]) Traube, diese Berichte XV, 2432.

[2]) Traube, diese Berichte XVII, 1062.

In einem dritten Versuche wurde ein mit Wasser benetztes[1]) Palladiumblech (4.5 g mit 327 ccm Wasserstoff beladen) im Inneren einer Literflasche über einer Schicht concentrirter Ammoniakflüssigkeit (20 ccm) frei aufgehängt, so dass es den Ammoniakdämpfen und gleichzeitig dem völlig unbehinderten Zutritt der in der Flasche eingeschlossenen Luft ausgesetzt war. Die während der langsamen Verbrennung aus einem graduirten Reservoir zuströmende Luft wurde gemessen und es wurden innerhalb 22 Stunden 146 ccm Sauerstoff verbraucht, so dass fast der gesammte Wasserstoff oxydirt war. Nach beendigter Absorption wurde der Inhalt der Flasche einige Sekunden durchgeschüttelt, um in der Atmosphäre etwa noch vorhandenes Nitrit von der Ammoniakflüssigkeit aufnehmen zu lassen, und die Menge desNitrits nach Trommsdorff mit Jodzinkstärke colorimetrisch bestimmt. Erst nach 15 Minuten trat in der angesäuerten Ammoniakflüssigkeit schwache Bläuung ein, die, wenn sie von N_2O_3 herrührte, 0.0002 g davon ergab[2]). Da indess Metaphenylendiamin keine Reaction gegeben hatte, so rührte die Blaufärbung aller Wahrscheinlichkeit von einer Spur Wasserstoffhyperoxyd her, das in sauren Flüssigkeiten bekanntlich ebenfalls Jodzinkstärke allmählich bläut. Nitrat hatte sich ebenfalls nicht gebildet.

Da nun bei Zutritt der Luft zu Palladiumwasserstoff Wasserstoffhyperoxyd entsteht, letzteres aber bekanntlich mit Ammoniak Nitrit bildet, so konnte das Ausbleiben der Nitritbildung im vorliegenden Falle nur durch das Palladium verursacht sein, weshalb nunmehr vergleichende Versuche über das Verhalten von Wasserstoffhyperoxyd gegen Ammoniak in Ab- und Anwesenheit von Palladium gemacht wurden.

1. Zu zwei einprocentigen Ammoniakflüssigkeiten (jede zu 75 ccm), von denen die eine A 5 g ausgeglühtes Palladiumblech enthielt, wurden an 4 aufeinander folgenden Tagen je 0.5 mg Wasserstoffhyperoxyd gegeben. In beiden, jedoch stärker in A, trat Gasentwickelung von sich zersetzendem Wasserstoffhyperoxyd ein, und am 7. Tage war weder in A noch in B Nitrit oder Nitrat vorhanden.

2. Derselbe Versuch, nur mit der Abänderung, dass in 5 aufeinander folgenden Tagen etwas mehr Wasserstoffhyperoxyd, nämlich je 1 mg täglich, bei den Flüssigkeiten zugesetzt wurde, zeigte die nämlichen Erscheinungen bezüglich der Gasentwickelung. Jedoch war

[1]) Die Benetzung mit Wasser geschah, um die Oxydation zu mässigen, da trockener Palladiumwasserstoff häufig so rasch Sauerstoff absorbirt, dass er glühend wird.

[2]) Nach Hoppe-Seyler hätten aus den 146 ccm des verbrauchten Sauerstoffs 104 mg activ und durch diesen 82 mg N_2O_3 gebildet werden müssen!

in B (ohne Palladium) bereits am 4. Tage mit Metaphenylendiamin Nitrit nachzuweisen, in A auch am 6. Tage noch nicht.

3. 25 ccm concentrirte Ammoniakflüssigkeit wurden mit 25 ccm 0.8 procentiger Wasserstoffhyperoxyd-Lösung vermischt und diese Mischung in zwei Theile getheilt, von denen einer einen Zusatz von ausgeglühtem Palladium (4 g) erhielt. In diesem letzteren Theil war bei stürmischer Gasentwickelung nach 20 Stunden das Wasserstoffhyperoxyd (200 mg) vollständig verschwunden und nur eine Spur Nitrit gebildet. In dem anderen war bei schwächerer Gasentwickelung das Wasserstoffhyperoxyd erst nach einigen Tagen verschwunden; dagegen hatten sich 2.8 mg HNO_2 (Bestimmung durch Chamäleon) gebildet.

4. Ein mit verdünnter (1 procentiger) Ammoniakflüssigkeit angestellter, dem eben beschriebenen gleichartiger Versuch ergab bezüglich der Gasentwickelung und Nitritbildung bei An- und Abwesenheit von Palladium ein ähnliches Ergebniss.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass Wasserstoffhyperoxyd an sich (d. h. ohne Palladium) mit verdünnter (Versuch 1, 2, 4) oder concentrirter (Versuch 3) Ammoniakflüssigkeit nur minimale, wenn auch mit dem Wasserstoffhyperoxyd-Zusatz deutlich steigende Mengen Nitrit bildet. Der grösste Theil des Wasserstoffhyperoxyds wird durch Ammoniak katalytisch unter Sauerstoffentwickelung zerlegt.

Ist aber Palladium zugegen, so ist die Zerlegung des Wasserstoffhyperoxyds unter Sauerstoffentwickelung vollständig. Eine Uebertragung von Sauerstoff durch Palladium findet hier selbst dann nicht statt, wenn das Wasserstoffhyperoxyd auch nur in geringen Mengen und sehr allmälich zugesetzt wird (Versuch 1 und 2). Aus diesen Thatsachen erklärt sich, weshalb Palladiumwasserstoff bei Gegenwart von Luft Ammoniak nicht zu Nitrit oxydirt, obgleich es auch hier Wasserstoffhyperoxyd bildet.

Breslau, im Mai 1889.

296. Moritz Traube: Berichtigung.

(Eingegangen am 29. Mai.)

Vor einigen Jahren hat Hoppe-Seyler[1]) mir gegenüber einen Prioritätsanspruch erhoben mit folgendem Wortlaut: »Traube hat sich der, wie ich glaube, zuerst von mir ausgesprochenen Ansicht (Zeitschr. f. physiol. Chem. 2, 25), dass Wasserstoffhyperoxyd durch Reduction des indifferenten Sauerstoffs entstehe, angeschlossen.«

Schlägt man die von ihm citirte Stelle in der dem Chemiker nicht immer zur Hand liegenden physiologischen Zeitschrift nach, so findet man die Aeusserung: »Das von Schönbein entdeckte Auftreten von H_2O_2 beim Schütteln von Zink oder Eisenpulver mit Luft und Wasser kann kaum anders erklärt werden, als durch eine Reduction des indifferenten Sauerstoffs.«

Ich hatte die Reclamation bisher unberücksichtigt gelassen, da jeder mit dem Gegenstand Vertraute wissen musste, dass ich unter Reduction des indifferenten Sauerstoffs einen ganz anderen Vorgang verstanden hatte, als Hoppe-Seyler. Da trat plötzlich Hr. Richarz für Hrn. Hoppe-Seyler in die Schranken, indem er dessen zuletzt erwähnte Aeusserung mit unleugbarem Erfindungstalent in folgender Weise interpretirte[2]): »Dass Wasserstoffhyperoxyd auch durch Reduction molecularen Sauerstoffs nach der Formel: $2H + O_2 = H_2O_2$ entstehen kann und entsteht, darauf hat meines Wissens zuerst Hr. Hoppe-Seyler (Zeitschr. f. physiol. Chem. 2, 25) aufmerksam gemacht.«

In Folge meines gegen diese Auslegung erhobenen, auf Aeusserungen von Hoppe-Seyler selbst begründeten Protestes[3]) muss indess Hr. Richarz[4]) in seiner jüngsten Entgegnung zugestehen, dass Hoppe-Seyler jene Gleichung (den wesentlichsten Bestandtheil meiner Erklärung der langsamen Verbrennung) nicht zuerst aufgestellt, sondern — bekämpft hat. Eine Entschuldigung betreffs seines seltsamen Vorgehens hält er nicht für nöthig, sondern meint

[1]) Hoppe-Seyler, diese Berichte XVI, 1924. (1883).
[2]) Richarz, Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. 31, 913.
[3]) M. Traube, diese Berichte XX, 3352.
[4]) Richarz, diese Berichte XXI, 1683.

auch jetzt noch, dass, wenn er sich auch in Bezug auf den Ursprung obiger Gleichung geirrt habe, »Hoppe-Seyler doch die Entstehung von Wasserstoffhyperoxyd durch Reduction molecularen Sauerstoffs zuerst behauptet hat.«

Aber Hr. Hoppe-Seyler, wie auch Hr. Richarz spielen hierbei lediglich mit Worten. Allerdings hatte auch ich zuweilen den von mir experimentell erläuterten Vorgang der Wasserstoffhyperoxyd-Bildung als Reduction des molecularen Sauerstoffs bezeichnet; aber bekanntlich versteht man unter Reduction zwei von einander sehr verschiedene Processe, nämlich erstens: Entziehung von Sauerstoffatomen durch reducirende Körper überhaupt, zweitens Vereinigung eines Körpers mit Wasserstoff und zwar nur mit Wasserstoff. Von Hoppe-Seyler war der erstere Process gemeint. Er nahm an, dass dem O-Molekül durch reducirende Körper, z. B. Wasserstoff, Zink, Eisen, ein Atom entzogen und dadurch das zweite frei gemacht wird[1]), das nachher Wasser oxydirt. Wasserstoffhyperoxyd entsteht also nach Hoppe-Seyler (wie nach Schönbein) durch Oxydation von Wasser mittelst des aus dem Sauerstoffmolekül durch reducirende Körper abgespaltenen O-Atoms. Ich aber verstand unter Reduction den zweiten Vorgang, die Verbindung des unzerlegten Sauerstoffmoleküls mit Wasserstoff. Hätte ich mich ausschliesslich des unzweideutigen Ausdrucks bedient: »H_2O_2 entsteht in den Processen der langsamen Verbrennung durch Vereinigung von Wasserstoff mit Sauerstoffmolekülen«, so wäre auch der leiseste Anschein einer Aehnlichkeit zwischen beiden grundverschiedenen und zu völlig entgegengesetzten Folgerungen führenden Erklärungsweisen weggefallen. Hoppe-Seyler wird demnach fernerhin nicht mehr behaupten dürfen, dass ich mich »seiner Ansicht angeschlossen« habe und wird nicht mehr mittelst eines Wortspiels eine von mir aus experimenteller Arbeit gezogene Schlussfolgerung für sich in Anspruch nehmen dürfen.

Hr. Richarz hält sich nach der hier besprochenen Probe seines Interpretationstalentes noch für berufen, mir den Vorwurf zu machen, ich hätte in meiner früheren Berichtigung[2]) »eine Aeusserung des Hrn. Hoppe-Seyler in sehr unvollkommener Weise citirt«.

---

[1]) Hoppe-Seyler, Physiol. Chem. 1881, 127, heisst es ausdrücklich: »Treten diese (die nascirenden Wasserstoffatome) mit einem Atom Sauerstoff in Verbindung, so bleibt vom Molekül O_2 ein Atom übrig, der Sauerstoff ist also reducirt und das Atom O im Entstehungszustande ist stets der kräftigsten Oxydationen fähig.«

[2]) Diese Berichte XX, 3352.

Nun lautet die vollständige Aeusserung Hoppe-Seyler's[1]): »Von Traube wurde die Richtigkeit einiger meiner Angaben fälschlich bemängelt und die Hypothese aufgestellt, dass der nascirende Wasserstoff mit indifferentem Sauerstoff zunächst zu Wasserstoffhyperoxyd sich vereinige und die von mir beobachteten Oxydationen von diesem Wasserstoffhyperoxyd ausgeführt würden. Traube glaubte durch diese Verwendung meiner Versuche und Beobachtungen einen chemischen Boden für seine Theorie der Fermentwirkungen zu finden. Die Hypothese oder, wenn man will, Theorie von Traube ist, wie ich nachgewiesen habe, unhaltbar, weil sie mit Thatsachen im Widerspruch steht.«

Ich hatte in meiner früheren Berichtigung nur die hier durch gesperrten Druck von mir hervorgehobenen Worte citirt, aus denen (was zu beweisen zur Zeit mein ausschliesslicher Zweck war) unmittelbar hervorgeht, dass Hoppe-Seyler nicht, wie Hr. Richarz behauptete, Autor, sondern Gegner meiner Ansicht über die Entstehung des Wasserstoffhyperoxyds ist.

Die anderen Worte, deren Fehlen ich, wie üblich, durch Punktirung angedeutet hatte, waren von mir weggelassen worden, weil sie mit dem Gegenstande meiner damaligen Reclamation nichts zu thun hatten. Dass sie unrichtige Behauptungen enthielten, habe ich nunmehr in der vorangehenden Mittheilung erwiesen, was in einer kurzen Reclamation nicht möglich war.

Hr. Richarz schliesst mit der Bemerkung[2]): »Der Leser möge sich hiernach selbst ein Urtheil über das Traube'sche Citat bilden.«

Ich aber glaube, der Leser wird meine Ansicht theilen, dass nicht der Angegriffene es ist, der durch solche Verdächtigungen Schaden leidet.

Breslau, im Mai 1889.

---

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. X, 36. (1885 u. 1886.)

[2]) Diese Berichte XXI, 1683.

297. Moritz Traube: Ueber die Entstehung von Wasserstoffhyperoxyd aus Ueberschwefelsäure [1]).

(Eingegangen am 29. Mai.)

Die Angaben über das Oxydationsvermögen der Ueberschwefelsäure stimmen nicht überein. Während Berthelot [2]) fand, dass sie gegen Oxal- und arsenige Säure indifferent sei, behauptet Hr. Richarz [3]), dass sie, allerdings nur bei Gegenwart 70 procentiger Schwefelsäure, nicht allein Oxalsäure, sondern sogar Wasser und Stickstoff oxydire.

In nachfolgenden quantitativen Versuchen über das Verhalten der Ueberschwefelsäure gegen Oxalsäure liess ich beide Körper nur wenige Stunden auf einander wirken, da sich erstere bei Gegenwart 70procentiger Schwefelsäure rasch unter Bildung von H_2O_2 zersetzt, eine später etwa eintretende Reaction demnach nicht mehr mit Sicherheit der Ueberschwefelsäure, sondern vielleicht dem aus ihr entstandenen H_2O_2 zuzuschreiben war. Sie wurden in der Weise angestellt, dass man 40procentige, durch Elektrolyse mit einer bestimmten Menge SO_4 beladene Schwefelsäure in einem Kolben, der mit Zu- und Ableitungs-

---

[1]) Berthelot erhielt (Compt. rend. 86, 20 und 277) durch Einwirkung dunkler elektrischer Entladungen auf ein Gemenge von Schweflig- oder Schwefelsäure-Anhydrid und Sauerstoff die Verbindung S_2O_7, die er Ueberschwefelsäure nannte.

Wie er ferner fand, bildet sich ein Körper von gleichen Reactionen auch bei der Elektrolyse einer Schwefelsäure von 1.4 spec. Gewicht (Compt. rend. 86, 71) an der Anode, dem er, ohne ihn zu isoliren, die gleiche Zusammensetzung zuschrieb. Meine Untersuchungen, über die ich später ausführlicher berichten werde, haben jedoch ergaben, dass der letztere Körper nicht die Zusammensetzung S_2O_7, sondern SO_4 besitzt und was, wie ich jetzt sehe, bereits Mendelejeff (diese Berichte XV, 242) vermuthete, keine Säure, sondern eine neutrale Verbindung von dem chemischen Charakter des Wasserstoffhyperoxyds, nämlich Sulfurylhyperoxyd, oder, wie ich es nenne: »Sulfurylholoxyd«, $SO_2(O_2)$, ist. In vorliegender Mittheilung behalte ich die Bezeichnung »Ueberschwefelsäure« zuweilen auch bei.

Wahrscheinlich ist das durch dunkle Entladungen entstehende S_2O_7 eine moleculare Verbindung von SO_3 und SO_4, die sich in Schwefelsäure ohne Sauerstoffentwicklung löst (Berthelot, Chem. Centralbl. 1887, 91), hierbei aber vermutlich in SO_3 und SO_4 zerfällt, so dass diese Lösung dann identisch wäre mit der durch Elektrolyse 40procentiger Schwefelsäure gewonnenen SO_4haltigen Flüssigkeit.

[2]) Berthelot, Compt. rend. 86, 20; Chem. Centrbl. 1878, 92 und 154.

[3]) Richarz, diese Berichte XXI, 1670.

röhren und einem absperrbaren Trichter versehen war, unter Abkühlung auf —12° C., durch Zusatz von Schwefelsäure auf 70 pCt. brachte, eine bestimmte Menge Oxalsäure, in 70procentiger Schwefelsäure gelöst, zufügte, endlich nach Entfernung der Kältemischung circa 3 Stunden kohlensäurefreie Luft durch die Flüssigkeit zur Austreibung etwa gebildeter Kohlensäure durchleitete (Zimmertemperatur 15° C.). In vorgelegtem Barytwasser erfolgte keine Spur von Trübung. Die Oxalsäure war nicht zu Kohlensäure oxydirt worden.

Der Inhalt des Kolbens wurde dann rasch durch weiteren Zusatz von 70procentiger H_2SO_4 auf ein Volum von 100 ccm gebracht und in 3 besonderen Proben: 1. die Oxalsäure, 2. der gesammte noch vorhandene disponible Sauerstoff, 3. der einerseits in SO_4, andererseits in H_2O_2 vorhandene disponible Sauerstoff für sich bestimmt.

Zur Bestimmung der Oxalsäure wurde zunächst die Ueberschwefelsäure und Wasserstoffhyperoxyd durch Eisenoxydullösung zerstört, mit Ammoniak das Eisen ausgefällt und, nachdem sich der Niederschlag durch Schütteln mit Luft zu Ferrihydrat oxydirt hatte, in dem angesäuerten Filtrat die Oxalsäure durch Permanganat titrirt.

Der gesammte disponible Sauerstoff des SO_4 wurde ermittelt durch Titrirung mit Ferrosulfat und Zurücktitriren mit Permanganat, welches letztere nicht nur das überschüssige Eisenoxydul, sondern auch die Oxalsäure oxydirte, deren bereits (wie angegeben) ermittelte Menge vom Titer abgezogen werden konnte.

Endlich wurde in der dritten Probe durch Titriren mit Permanganat zunächst das Wasserstoffhyperoxyd und die Oxalsäure oxydirt. Nach Abzug des für die Oxalsäure erforderlichen Permanganats ergab sich die Menge des vorhandenen Wasserstoffhyperoxyds. In derselben Probe konnte dann auch mittelst Eisenoxydullösung die Ueberschwefelsäure titrirt werden.

Die beiden ersten Bestimmungen sind, wie Controllversuche mit zu diesem Zweck zusammengesetzten Lösungen ergaben, genau, die dritte Bestimmung nur annähernd genau in Folge der Anwesenheit der Oxalsäure. Die Gesammtmenge des disponiblen Sauerstoffs, nach dem dritten Verfahren berechnet, war nämlich stets etwas kleiner, als nach dem zweiten Bestimmungsverfahren.

Die nachstehende Tabelle enthält die Resultate zweier derartiger Versuche. Die Zahlen bedeuten Milligramme der krystallisirten Oxalsäure bezw. des disponiblen Sauerstoffs des SO_4 und H_2O_2.

		SO_4	H_2O_2	Gesammtmenge des disponiblen Sauerstoffs nach Methode II.	Gesammtmenge des disponiblen Sauerstoffs nach Methode III	Verlust an Sauerstoff [1]	Oxalsäure
Versuch 1.	zu Anfang	52.8	—	51.4	48.3	1.4	100.0
	nach 3 Stunden	17.1	31.2				100.0
Versuch 2.	zu Anfang	25.2	—	24.0	21.0	1.2	100.0
	nach 2 Stunden	7.0	14.0				100.0

Oxalsäure hatte demnach durch SO_4 bei Gegenwart 70procentiger Schwefelsäure keine Veränderung erlitten.

Dabei hatten sich schon in den ersten Stunden mehr als 2 Drittheile der Ueberschwefelsäure zersetzt und deren disponibler Sauerstoff fand sich fast vollständig im neu gebildeten Wasserstoffhyperoxyd wieder. Es wird also auch die Bildung von H_2O_2 aus SO_4 durch die Anwesenheit von Oxalsäure nicht verhindert. Der disponible Sauerstoff der zersetzten Ueberschwefelsäure (52.8 — 17.1 = 35.7 mg) hätte im ersten Versuch hinreichen müssen, ungefähr die $2^1/_2$fache Menge der vorhandenen Oxalsäure zu oxydiren.

Hätte ferner in den ersten 2—3 Stunden auch nur 1 mg Sauerstoff des Sulfurylholoxyds den Charakter activer Atome angenommen, so hätte sich durch deren Einwirkung auf Oxalsäure so viel Kohlensäure bilden müssen, um in dem vorgelegten Barytwasser einen intensiven Niederschlag von 24.5 mg Baryumcarbonat zu erzeugen.

Dauerte der Versuch länger als 2—3 Stunden, so trat allerdings Kohlensäureentwicklung ein, die indess offenbar von der oxydirenden Einwirkung des inzwischen reichlich entstandenen Wasserstoffhyperoxyds herrührte. Bei nicht zu hoher Zimmertemperatur (bei 8—10° C.) war jedoch auch dann noch die Kohlensäurebildung sehr schwach.

Auch gegen Kohlenoxyd ist SO_4 indifferent. 17 ccm 70 procentige Schwefelsäure, enthaltend 40.2 mg disponiblen Sauerstoff in Form von SO_4, liess man in einem Kolben auf ca. 600 ccm Kohlen-

[1] Unter Verlust an Sauerstoff ist die Sauerstoffmenge zu verstehen, die sich am Schluss des Versuches nicht als SO_4 oder H_2O_2 wiederfand, sondern frei entwichen war.

oxyd unter häufigem Schütteln $3^1/_2$ Stunden einwirken. Hierbei entstand keine Spur Kohlensäure. Dagegen war innerhalb der $3^1/_2$ Stunden mehr als $^2/_3$ des disponiblen Sauerstoffs, nämlich 28.8 mg in Wasserstoffhyperoxyd übergegangen und nur noch 12 mg in Form von SO_4 vorhanden [1]).

SO_4 besitzt demnach nur ein schwaches Oxydationsvermögen und man kann nicht annehmen, dass ein Körper, der nicht einmal auf Oxalsäure und Kohlenoxyd einwirkt, Wasser sollte oxydiren können. Lösten sich, wie Richarz [2]) annimmt, aus der Ueberschwefelsäure bei Gegenwart 70 procentiger Schwefelsäure active, Wasser oxydirende Sauerstoffatome ab, so müssten bei Anwesenheit leicht oxydirbarer Körper zunächst diese oxydirt und die Bildung von Wasserstoffhyperoxyd, wenn nicht ganz, so doch mindestens erheblich behindert werden. Aber das Gegentheil ist der Fall.

Selbstverständlich ist, entgegen der Behauptung von Richarz, SO_4 auch gegen Stickstoff völlig indifferent. (Siehe die nächstfolgende Notiz.)

Ebensowenig bestätigte sich die Annahme von Richarz, dass die Entstehung von H_2O_2 aus SO_4 nur bei Anwesenheit von ca. 70 pCt. Schwefelsäure stattfinde. Stumpfte man 20 ccm 40 procentiger Schwefelsäure, die durch Elektrolyse einen Gehalt von 16 mg disponiblem Sauerstoff in Form von SO_4 erlangt hatte und keine Spur von Wasserstoffhyperoxyd enthielt, nach Verdünnung mit Wasser durch kohlensauren Baryt ab, so wurde das Sulfurylholoxyd (Sulfurylhyperoxyd) vollständig zersetzt. Es bildet sich hierbei kein lösliches Barytsalz [3]), und weder im Niederschlag noch im Filtrat war ein Körper, der Jodzinkstärke bläute, vorhanden. Dagegen fand sich reichlich Wasserstoffhyperoxyd im Filtrat vor mit 7.4 mg disponiblen Sauerstoff. Der übrige disponible Sauerstoff des SO_4 war aller Wahrscheinlichkeit in Gasform entwichen. Es geht aus diesem Versuch hervor, dass SO_4 auch in Wasser unter Bildung von Wasserstoffhyperoxyd zerfällt.

Aber selbst dann, wenn gemäss der Behauptung des Hrn. Richarz die Ueberschwefelsäure das kräftigste aller je aufgefundenen Oxydationsmittel wäre, so bliebe es doch eine chemische Unmöglichkeit, dass sie Wasser zu Wasserstoffhyperoxyd oxydiren könnte und zwar wegen der chemischen Eigenschaften dieses letzteren Körpers selbst.

---

[1]) Bei der Zerlegung des SO_4 durch 70 procentige Schwefelsäure erleidet häufig der Gehalt an disponiblem Sauerstoff keine Veränderung. Der aus SO_4 ausgetriebene Sauerstoff findet sich im neugebildeten Wasserstoffhyperoxyd vollständig wieder. Mitunter jedoch findet aus nicht ermittelten Ursachen ein Verlust statt, indem ein Theil des Sauerstoffs als Gas entweicht.

[2]) Richarz, Ann. d. Phys. und Chemie. N. F. 31, 923.

[3]) Nur etwas kohlensaurer Baryt hatte sich als Bicarbonat gelöst.

Wasser ist gegen alle bisher bekannten Oxydationsmittel indifferent. Wie kann es also einen Körper geben, der Wasser oxydirt und Wasserstoffhyperoxyd intact lässt? Solche Annahme machen, heisst: Die Thatsachen auf den Kopf stellen. Je kräftiger ein Oxydationsmittel, desto energischer muss es die Entstehung von Wasserstoffhyperoxyd verhindern [1]). Der chemischen Beschaffenheit beider Körper gemäss, konnte nur umgekehrt Wasserstoffhyperoxyd zu Wasser oxydirt werden und das ist in der That der Fall, denn $H_2(O_2) + O = H_2O + O_2$.

Weitere Versuche über das Oxydationsvermögen ergaben noch, dass violettes, schwefelsaures Chromoxyd durch eine Lösung von SO_4 in 40 procentiger Schwefelsäure nicht zu Chromsäure oxydirt wird. In 70 procentiger Schwefelsäure wird sogar umgekehrt Chromsäure durch Ueberschwefelsäure zu Chromoxyd reducirt infolge des Auftretens von Wasserstoffhyperoxyd [2]).

Von den kräftigen Oxydationsmitteln, die bekanntlich Wasserstoffhyperoxyd unter Sauerstoffentwicklung stürmisch zersetzen, unterscheidet sich SO_4 auch dadurch, dass es, in 70 procentiger Schwefelsäure gelöst, Wasserstoffhyperoxyd sogar bildet, mithin ohne weitere Einwirkung auf dasselbe ist.

Bringt man aber SO_4, in 40 procentiger Schwefelsäure gelöst, mit Wasserstoffhyperoxyd zusammen, so findet eine gegenseitige Zersetzung statt, die aber sehr langsam verläuft (wie das meist bei gegenseitiger Aufeinanderwirkung zweier Holoxyde der Fall ist). Es geht das aus folgendem Versuch hervor, in welchem die Zahlen der Tabelle Milligramme des disponiblen Sauerstoffs des SO_4 bezw. des H_2O_2 bedeuten.

	SO_4	H_2O_2	SO_4 verlor Sauerstoff	H_2O_2 verlor Sauerstoff
Zu Anfang des Versuchs enthielt die Mischung	1.06	0.94		
Nach 24 Stunden	0.55	0.45	0.51	0.49
Nach 48 Stunden	0.28	0.21	0.78	0.73

[1]) Dieses Argument, nach welchem allein schon der Widersinn der immer von Neuem aufgefrischten Hypothese von der Oxydirbarkeit des Wassers auf der Hand liegt, übergeht Richarz einfach mit Stillschweigen. Es verdient hierbei wohl einer Erwähnung, dass in der 13 Seiten langen Polemik des Hrn. Richarz gegen mich der experimentelle Theil aus —8 Zeilen besteht (diese Berichte XXI, S. 1670), enthaltend einen resultatlosen Versuch über das Verhalten der Ueberschwefelsäure gegen Oxalsäure, gegenüber den zahlreichen Experimenten, durch die ich meine Ansichten über die Constitution der Holoxyde (der Körper vom Typus Wasserstoffhyperoxyd) begründet habe.

[2]) Kaliumpermanganat in schwach saurer Lösung oxydirt nach meinen Beobachtungen schwefelsaures Chromoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, erfolgt die gegenseitige Zersetzung in der Weise, dass gleich viel Moleküle von SO_4 und H_2O_2 zerstört worden. Gleichzeitig angestellte Versuche ergaben, dass für sich allein weder eine Lösung von SO_4, noch eine solche von Wasserstoffhyperoxyd in 40 procentiger Schwefelsäure innerhalb 48 Stunden eine erhebliche Zersetzung erlitt.

Auf organische Körper scheint die Ueberschwefelsäure ebenfalls nur sehr langsam oder auch gar nicht einzuwirken. In 40 procentiger Schwefelsäure entfärbt sie Indigosulfosäure erst nach $^1/_2$ Stunde. Ihre Lösung in verdünnter, ca. 10 procentiger Schwefelsäure kann durch Papier filtrirt werden, ohne Reduction zu erleiden, während Uebermangansäure unter gleichen Bedingungen Sauerstoff verliert. Durch Alkohol wird SO_4 in neutraler Lösung[1]) erst nach tagelanger Einwirkung reducirt.

Dagegen kann ich die Angabe von Berthelot, dass SO_4 indifferent gegen arsenige Säure ist, nicht bestätigen. Liess man 5 mg arsenige Säure auf überschüssiges SO_4, enthaltend 5 mg disponiblen Sauerstoff, beide in 40 procentiger Schwefelsäure gelöst, auch nur kurze Zeit einwirken, so verursachte schon der erste Tropfen einer verdünnten Lösung von Permanganat dauernde Röthung — ein Beweis, dass bereits sämmtliche arsenige Säure oxydirt war. (Auch Wasserstoffhyperoxyd oxydirt bekanntlich arsenige Säure sofort.)

Dass SO_4 zu den Verbindungen von dem Typus des Wasserstoffhyperoxyds gehört, die ich als Sauerstoffmolekülverbindungen, Holoxyde, bezeichnet hatte, geht aus folgenden Reactionen hervor.

Platin, sowohl als Mohr, wie als Draht, bewirkt die Zerlegung des SO_4 unter Entwicklung von Sauerstoff. Zu dieser Einwirkung ist, wie ich gefunden habe, die Anwesenheit von Säure nothwendig. Andere Oxydationsmittel, wie Uebermangansäure, Chromsäure, die atomistischen Sauerstoff enthalten, entwickeln mit Platin Sauerstoff nicht.

SO_4, in neutraler oder schwach saurer Lösung mit Indigolösung zusammengebracht, oxydirt diese, wie erwähnt, erst nach längerer Zeit, sofort aber, wenn man schwefelsaures Eisenoxydul zusetzt, zeigt also dasselbe höchst charakteristische Verhalten, wie Wasserstoffhyperoxyd.

---

[1]) Man erhält eine solche Lösung durch Abstumpfung der Lösung von SO_4 in 40 procentiger Schwefelsäure mit kaustischem Kali oder Natron, Zink- oder Magnesiumoxyd. In solchen Salzlösungen kann SO_4 bestehen (während es in reinem Wasser sofort zerfällt) und ohne nennenswerthen Verlust an Sauerstoff über dem Exsiccator zur Trockniss gebracht werden.

Auch gegen Wasserstoffhyperoxyd selbst verhält sich SO_4, wie bereits erwähnt, wie zwei Holoxyde zu einander.

Endlich tritt SO_4, wie ich gefunden habe, in einigen Fällen als kräftig reducirender Körper auf. Wenn es auch nicht, wie Wasserstoffhyperoxyd, der Uebermangan- und Chromsäure Sauerstoff entzieht, so doch einigen Hyperoxyden.

Brachte man eine von Wasserstoffhyperoxyd gänzlich freie Lösung von SO_4 in 40 procentiger Schwefelsäure mit fein gepulvertem Bleihyperoxyd zusammen, welches von 40 procentiger Schwefelsäure benetzt war, so trat sofort Sauerstoffentwicklung ein unter Bildung von schwefelsaurem Blei. 40 procentige Schwefelsäure an sich ist ohne Einwirkung auf Bleihyperoxyd. Noch energischer ist die Einwirkung auf Manganhyperoxydhydrat, das sich unter Sauerstoff-Entwicklung zu schwefelsaurem Manganoxydul löst. [1])

Silberhyperoxyd löst sich unter derselben Bedingung mit stürmischer Gasentwicklung zu einer klaren farblosen Flüssigkeit.

40 procentige Schwefelsäure löst schon an sich Silberhyperoxyd allmählich unter schwacher Gasentwickelung zu einer braunen Verbindung auf und setzt man zu dieser letzteren SO_4 hinzu, so wird sie unter stürmischer Sauerstoffentwickelung und Entfärbung zu schwefelsaurem Silber reducirt.

Durch die Annahme, dass SO_4 eine Sauerstoffmolekülverbindung und zwar Sulfurylholoxyd, $SO_2\,(O_2)$ ist, erklären sich seine Reactionen in sehr einfacher Weise. Es zerfällt bei Gegenwart 70 procentiger Schwefelsäure oder in reinem Wasser in Wasserstoffhyperoxyd und Schwefelsäure durch einfachen Platzwechsel des Sauerstoffmoleküls:

$$SO_2(O_2) + 2H_2O = H_2SO_4 + H_2(O_2).$$

Es zersetzt sich mit den Hyperoxyden des Mangans, Bleis, Silbers, indem die Hyperoxyde an die Stelle des Sauerstoffmoleküls treten:

$$SO_2(O_2) + PbO_2 = SO_4Pb + (O_2).$$

Wie Berthelot gefunden hat, wird umgekehrt Wasserstoffhyperoxyd durch concentrirte Schwefelsäure in SO_4 übergeführt:

$$H_2(O_2) + SO_2(OH)_2 = SO_2(O_2) + 2H_2O.$$

Wenn SO_4 insofern sich in seinem chemischen Verhalten von Wasserstoffhyperoxyd unterscheidet, dass es einerseits ein nur beschränktes Reductionsvermögen, andererseits ein kräftigeres Oxydationsvermögen besitzt, so liegt dies wohl an folgender Ursache: Nach der von mir gegebenen Erklärung beruht das Reductions-

---

[1]) Braunstein wird unter denselben Bedingungen nicht reducirt.

vermögen der Holoxyde des Wasserstoffs und der Metalle darauf, dass der Wasserstoff und die betreffenden Elemente eine grössere Verwandtschaft zu den schwach gebundenen activen Sauerstoffatomen der Oxydationsmittel haben, als zu dem Sauerstoffmolekül, so dass erstere das letztere austreiben, z. B.:

$$Ba(O_2) + O = BaO + O_2.$$

Nun giebt es aber ein Holoxyd, das auf Permanganat nicht reducirend wirkt [1]), das Kupferholoxyd, $Cu(O_2) . H_2O$, was offenbar daher rührt, dass das Kupfer, den Edelmetallen nahestehend, in neutralen Lösungen eine nur ganz geringe Verwandtschaft zum Sauerstoffatom hat.

In gleicher Weise reducirt $SO_2(O_2)$ Uebermangansäure und Chromsäure deshalb nicht, weil unter den gegebenen Umständen das Radical SO_2 eine nur geringe Verwandtschaft zum Sauerstoffatom besitzt. Den Hyperoxyden des Mangans, Silbers und Bleis gegenüber tritt dagegen noch die Verwandtschaft zu den Metallbasen hinzu, so dass hier Ausscheidung des Sauerstoffmoleküls in der oben angegebenen Weise erfolgt.

Das Oxydationsvermögen des Wasserstoffhyperoxyds erklärt sich damit, dass sich unter dem Einflusse der reducirenden Körper sein Sauerstoffmolekül unter Bildung von zwei Hydroxylgruppen spaltet. Schwach reducirenden Körpern gegenüber tritt diese Spaltung sehr langsam oder garnicht ein.

Leichter spaltet sich dagegen das in dem SO_4 enthaltene Sauerstoffmolekül, das aus Jodzink, selbst in sehr verdünnter Lösung, sofort Jod ausscheidet und Indigosulfosäure ungleich rascher oxydirt, als dies durch Wasserstoffhyperoxyd geschieht.

Im Uebrigen hat ja nunmehr Richarz [2]) zugegeben, dass die Ueberschwefelsäure zu den Verbindungen des Wasserstoffhyperoxyd-Typus (zu den Holoxyden) gehört. Dass er trotzdem an der Ansicht festhält, Ueberschwefelsäure bilde Wasserstoffhyperoxyd, indem sie Wasser oxydire, ist kaum verständlich. Denn folgerecht müsste er dann auch annehmen, dass Baryumhyperoxyd, wenn es mit verdünnten Säuren Wasserstoffhyperoxyd bilde, ebenfalls Wasser oxydire nach folgendem Schema:

$$BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + O + H_2O$$
$$O + H_2O = H_2O = H_2O_2.$$

Trägt man aber Baryumhyperoxyd in verdünnte Salzsäure ein, so entsteht Wasserstoffhyperoxyd und keine Spur von Chlor, was unbedingt der Fall sein müsste, wenn hier active Atome aufträten,

---

[1]) Traube, diese Berichte XIX, 1115, Anm. 4.

[2]) Diese Berichte XXI, 1681.

da Salzsäure jedenfalls leichter oxydirbar ist, als Wasser. Ist ferner in der verdünnten Salzsäure, in die man Baryumhyperoxyd einträgt, Indigosulfosäure gelöst, so bleibt auch diese unverändert. Von dem Auftreten activer O-Atome kann somit nicht die Rede sein und es bleibt nur die Annahme übrig, dass bei der Bildung eines Holoxyds aus einem anderen Holoxyd beide Sauerstoffatome als ein Ganzes ihren Platz wechseln.

$$Ba(O_2) + 2HCl = BaCl_2 + H_2(O_2).$$

Die Existenz von Sauerstoffmolekülverbindungen bestreitet Hr. Richarz. Er weiss indess keinen anderen Einwand vorzubringen, als, dass er sich keine Vorstellung von den Valenzkräften eines Moleküls zu machen vermag[1]), ein Einwand, der schon deshalb hinfällig ist, weil man bekanntlich auch über das Wesen der Valenzen der Atome nichts weniger, als klare Vorstellungen hat, ja nicht einmal weiss, ob sie constant oder wechselnd sind. Und während die Annahme, dass Wasserstoffhyperoxyd eine Sauerstoffmolekülverbindung ist, die Auffindung einer Reihe neuer Thatsachen zur Folge hatte, die auf Grund der Structur H — O — O — H niemals vorausgesehen werden konnten, weiss Hr. Richarz für diese letztere Structur, die er mit der Theorie der Elektrolyse von v. Helmholtz zu verknüpfen sucht, nur theoretische Speculationen beizubringen und gelangt zu Schlussfolgerungen, die den Thatsachen widersprechen.

1. Er beweist theoretisch [2]), dass durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf molecularen Sauerstoff eine ungesättigte Verbindung (H +)(— O —)(+ O +) entsteht, die kräftige Oxydationen ausführt, während thatsächlich Oxydationen auf diese Weise überhaupt nicht zu Stande kommen.

2. Nach seiner Ansicht müsste Wasserstoffhyperoxyd bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure primär an der Anode durch Oxydation von Wasser entstehen. Da dies aber thatsächlich nicht der Fall ist, so hatte er diesen Widerspruch gegen seine Theorie früher[3]) dadurch erklären wollen, dass active Sauerstoffatome an der Anode überhaupt nicht aufträten. Nachdem ich diese Behauptung durch meine Beobachtungen über die Elektrolyse sehr verdünnter Schwefelsäure widerlegt hatte[4]), meint Hr. Richarz jetzt[5]), ich hätte ihn missverstanden und findet nunmehr die Ursache des Aus-

---

[1]) Diese Berichte XXI, 1675.
[2]) Diese Berichte XXI, 1681.
[3]) Richarz, Ann. d. Phys. u. Ch., N. F. XXXI, 923.
[4]) Traube, diese Berichte XX, 3346.
[5]) Richarz, diese Berichte XXI, 1671.

bleibens der primären Bildung von Wasserstoffhyperoxyd darin, dass die Wassermoleküle als Nichtleiter von der Anode nicht angezogen werden und in der dieselbe umgebenden, der Oxydation ausgesetzten Schicht überhaupt nicht vorhanden sind. Wäre aber diese neue Erklärung zutreffend, so müssten folgerichtig wenigstens die stromleitenden Oxyde der Erdmetalle, deren Hyperoxyde zum Wasserstoffhyperoxydtypus gehören, unter Bildung solcher Hyperoxyde (Holoxyde) an der Anode oxydirt werden. Dies ist jedoch keineswegs der Fall. 4 procentige Barytlösung (60 ccm) wurde 20 Stunden lang in einer U-Röhre der Elektrolyse unterworfen (mittelst 3 Bunsen'scher Chromsäureelemente). An der Anode hatte sich kein Niederschlag von Baryumholoxyd (BaO_2) gebildet, überhaupt kein Körper, der auf Zusatz von Jodzinkstärke direct oder nach Zusatz von Ferrosulfat eine Bläuung gegeben hätte.

Dieser Versuch liefert gleichzeitig einen weiteren Beweis dafür, dass Wasserstoffhyperoxyd und die ihm analogen Verbindungen die ihnen früher zugeschriebene Constitution nicht besitzen. Denn die Elektrolyse von $Ba(OH)_2$ kann nur in der Weise erfolgen, dass entweder Hydroxyle oder Sauerstoffatome als Anionen auftreten. Nach der alten Hypothese müsste im ersteren Falle durch Vereinigung von 2 Hydroxylen H — O — O — H entstehen, das alsdann mit der Barytlösung eine Fällung von Baryumhyperoxyd gäbe. Im zweiten Fall müsste die Barytlösung direct zu Baryumhyperoxyd oxydirt werden. Es treten aber an der Anode lediglich Sauerstoffatome auf, sei es, dass sie sich primär als solche ausscheiden, oder secundär aus Hydroxylen gebildet werden, die sich hier, wie auch sonst immer, nicht zu Wasserstoffhyperoxyd vereinigen, sondern gegenseitig zu Wasser- und Sauerstoffatomen zerlegen. Diese letzteren sind indifferent gegen Baryumhydrat, weil es ein höheres Oxyd des Baryums überhaupt nicht giebt. BaO_2 enthält den Sauerstoff als Molekül.

Aus gleichem Grunde kann auch Wasserstoffhyperoxyd nicht an der Anode durch Oxydation von Wasser entstehen. Es giebt eben nur ein Oxyd des Wasserstoffs — das Wasser.

Eine Theorie des Wasserstoffhyperoxyds hat vor Allem die auffallende Thatsache zu erklären, dass dieser anscheinend so hoch oxydirte Körper fast alle bekannten Oxydationsmittel (die sogenannten Ozonide, d. h. nach meiner Definition: Körper, die schwach gebundene Sauerstoffatome enthalten) energisch reducirt. Eine solche Erklärung habe ich gegeben. $H_2(O_2)$ ist, wie ich durch zahlreiche Versuche, vor Allem durch directe Synthese erwiesen habe, kein Hyperoxyd, sondern eine kräftig reducirende Wasserstoffverbindung des Sauerstoffmoleküls von dem chemischen Charakter des

Wasserstoffpalladiums. Hiernach unterscheiden sich die Reductionen durch Wasserstoffhyperoxyd in nichts von anderen Reductionsprocessen.

Hr. Richarz hat eine Erklärung der Reductionswirkungen des Wasserstoffhyperoxyds nicht gegeben, offenbar deshalb, weil dies mit der Structur H — O — O H nicht möglich ist. Er umgeht diesen wesentlichsten Gegenstand und begnügt sich, darauf hinzuweisen, dass nach Berthelot bei der Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd auf eines der Ozonide (Uebermangansäure) unbestimmte Zwischenproducte entstehen. Auch soll Berthelot bewiesen haben [1]) dass »jene Processe in erster Linie Oxydationen, nicht Reductionen sind« — eine Bemerkung, die nicht recht verständlich ist, da jede Oxydation eines Körpers durch einen anderen mit einer Reduction des letzteren verknüpft sein muss. Vielleicht aber wollte Hr. Richarz sagen, Berthelot habe die bekannte, bereits längst widerlegte [2]) Hypothese Brodie's bewiesen, nach welcher beim Zusammentreffen von Wasserstoffhyperoxyd mit einem Ozonid beide Körper je 1 Atom Sauerstoff zur Bildung eines Sauerstoffmoleküls abgeben, also zwei oxydirende Körper sich gegenseitig oxydirend reduciren sollen. Es ist jedoch meines Wissens ein solcher Beweis von Berthelot nicht geliefert worden. Die Stelle, wo der Beweis zu finden sein soll, ist von Hrn. Richarz nicht angegeben [3]).

Breslau, im Mai 1889.

---

298. Moritz Traube: Ueber das Verhalten der Ueberschwefelsäure gegen Stickstoff und über die Verdampfung des Wasserstoffhyperoxyds.

(Eingegangen am 29 Mai.)

Nach Angabe des Hrn. Richarz [4]) soll Ueberschwefelsäure, in 70procentiger Schwefelsäure gelöst, Stickstoff zu salpetriger Säure oxydiren, da eine solche Lösung nach salpetriger Säure riecht und darüber befindliche Papierstreifen, deren einer mit Lösung von Meta-

---

[1]) Richarz, diese Berichte XXI, 1681.

[2]) Traube, diese Berichte XIX, 1114.

[3]) Auf die Constitution des Wasserstoffhyperoxyds und der Sauerstoffmolekülverbindungen überhaupt, insbesondere des Ozons, das als Wasserstoffhyperoxyd zu betrachten ist, in welchem 2 Atome Wasserstoff durch 1 Atom Sauerstoff substituirt ist, beabsichtige ich später noch einmal zurückzukommen.

[4]) Ann. d. Phys. u. Chem., N. F., XXXI, 923.

phenylendiamin, der andere von Naphtylamin und Sulfanilsäure getränkt ist, die bekannten Färbungen geben.

Meine Versuche führten zu folgenden Resultaten:

40procentige Schwefelsäure (12 ccm), enthaltend 48 mg disponiblen Sauerstoff in Form von SO_4 und in einer Flasche von 600 ccm Rauminhalt befindlich, wurde durch Zusatz von Schwefelsäure auf 70 Procent gebracht. Ueber der Flüssigkeit hing ausser den oben erwähnten beiden Papierstreifen auch noch ein dritter, der mit Jodzinkstärkelösung getränkt war. Das Jodzinkstärkepapier war schon nach ca. 3 Stunden deutlich gebläut. Erst viele Stunden später zeigte das Metaphenylendiaminpapier eine schwach graugelbliche, der Naphtylamin-Sulfanilsäurestreifen eine schwach röthliche Färbung.

Diese Reactionen entsprachen nicht ganz genau denen der salpetrigen Säure, denn in einem Versuch mit 70procentiger Schwefelsäure (6 ccm), der eine geringe Menge salpetrige Säure (1.3 mg) in Form von Kaliumnitrit zugefügt war, zeigten die überstehenden, mit den nachstehenden Lösungen getränkten Papierstreifen folgendes Verhalten:

1. Metaphenylendiamin wurde nicht graugelb, sondern intensiv rein gelb.
2. Naphtylamin-Sulfanilsäure intensiv roth.
3. Jodzinkstärke blieb völlig farblos, auch nach 24 Stunden.
4. Mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Jodzinkstärke wurde bald intensiv blau. Der aus SO_4 bei Gegenwart von Luft sich entwickelnde Dampf war also nicht salpetrige Säure, weil er aus neutralem Jodzink Jod frei macht, während salpetrige Säure nur auf angesäuertes Jodzink einwirkt. Auch die Färbungen der anderen Papiere waren wie erwähnt, abweichend. Die nunmehr auftauchende Vermuthung, dass die von Richarz auf salpetrige Säure gedeuteten Reactionen durch Dämpfe von Wasserstoffhyperoxyd herrührten, das sich ja aus SO_4 unter dem Einfluss 70procentiger Schwefelsäure reichlich entwickelt, bestätigte sich vollkommen. In der Atmosphäre eine Flasche von 200 ccm Rauminhalt nämlich, die 10 ccm 70procentige Schwefelsäure mit 10 mg Wasserstoffhyperoxyd enthielt, zeigten mit nachstehenden Lösungen getränkte Papierstreifen dieselben Reactionen, wie über einer Lösung von SO_4 in 70procentiger Schwefelsäure.

1. Metaphenylendiamin wurde schwach graugelb.
2. Naphtylamin + Sulfanilsäure röthlich.
3. Naphtylamin allein, röthlich.
4. Titansäure, gelb.
5. Jodzinkstärke, blau.
6. Jodzinkstärke mit etwas Ferrosulfat, blau.

Am raschesten trat allemal die Färbung des Papierstreifens No. 6 (Jodzinkstärke mit etwas Ferrosulfat)[1]) ein, dann folgte die Färbung von No. 5, hierauf von No. 4; No. 1, 2 und 3 färbten sich erst nach vielen Stunden.

Es kann demnach wohl keinem Zweifel unterliegen,

dass Stickstoff durch SO_4 nicht oxydirt wird,

dass Wasserstoffhyperoxyd auch bei gewöhnlicher Temperatur in Spuren flüchtig ist und

dass die Atmosphäre über einer Mischung von SO_4 und 70procentiger Schwefelsäure Wasserstoffhyperoxyd in Dampfform enthält.

Ueber die Verdampfung des Wasserstoffhyperoxyds wurden noch einige Versuche gemacht und zwar ebenfalls in geschlossenen Flaschen von 200 ccm Rauminhalt, in welchen sich jedesmal 10 ccm der wasserstoffhyperoxydhaltigen Lösung befanden. Als Reagenspapiere wurden benutzt: 1) Jodzinkstärke-Ferrosulfat, 2) Jodzinkstärke, 3) Titansäure. Waren in 10 ccm Wasser 200 mg Wasserstoffhyperoxyd, so wurde in der Atmosphäre darüber Papier 1 fast augenblicklich, 2 nach $^1/_4$ Minute, 3 nach 6 Minuten gefärbt. Waren die Papiere trocken, so traten die Reactionen beträchtlich später ein.

---

[1]) Bekanntlich ist die von Schönbein zuerst beobachtete Blaufärbung von Jodzinkstärke auf nachherigen Zusatz von Ferrosulfat (bei neutraler Beschaffenheit der Flüssigkeit) wohl die empfindlichste aller Reactionen auf Wasserstoffhyperoxyd. Ich möchte in Bezug hierauf noch einige Beobachtungen hinzufügen. Wenn die Lösung von Wasserstoffhyperoxyd nicht sehr verdünnt ist, bläut sich Jodzinkstärke auch ohne Zusatz von Ferrosulfat. Dann allerdings erst nach längerer Zeit. Dies ist z. B. der Fall bei einer Lösung, die nur $\frac{1}{10000}$ Wasserstoffhyperoxyd enthält. Enthält die Lösung aber nur $\frac{1}{1000000}$, so tritt Bläuung durch Jodzinkstärke auch nach 24 Stunden nicht ein, sofort aber, sobald noch Ferrosulfat hinzugefügt wird. Es ist hierbei, entgegen mehrfachen Angaben, gleichgiltig, ob das Ferrosulfat bereits durch Stehen an der Luft oxydhaltig geworden ist. Man kann auch, statt Jodzinkstärke- und Ferrosulfatlösung nach einander, etwas von einer vorher bereiteten Mischung beider Reagentien der Wasserstoffhyperoxydlösung zusetzen oder umgekehrt die wasserstoffhyperoxydhaltige Flüssigkeit in diese Mischung eingiessen. Letztere enthält am besten auf je 2 ccm der Jodzinkstärkelösung (deren Bereitung siehe Kubel-Tiemann, 2. Aufl. 1884, S. 140) je 5 Tropfen 1procentiges Ferrosulfat. Ein mit dieser Mischung getränkter Papierstreifen wird, in eine sehr verdünnte Lösung von Wasserstoffhyperoxyd gebracht, sofort gebläut, eignet sich auch, wie oben erwähnt, vortrefflich zum Nachweis von Dämpfen des Wasserstoffhyperoxyds, auch selbst dann, wenn er in getrocknetem Zustande längere Zeit aufbewahrt worden war.

Waren nur 10 mg Wasserstoffhyperoxyd gelöst, so wurden die feuchten Papiere 1, 2, 3 erst nach ½, bezw. 8 und 30 Minuten gefärbt.

Sehr befördert wurde die Verdampfung des Wasserstoffhyperoxyds durch Zusatz von Schwefelsäure. Eine Lösung von nur 10 mg Wasserstoffhyperoxyds in 70procentiger Schwefelsäure färbte die darüber befindlichen drei feuchten Papiere schon nach ½, bezw. 8 und 12 Minuten.

War nur 1 mg Wasserstoffhyperoxyd in 10 ccm der 70procentigen Säure gelöst, so erfolgte noch, allerdings erst nach 6 Stunden, Reaction auf Papier 2 (Jodzinkstärke). Dasselbe wurde gelb durch ausgeschiedenes Jod und wurde erst nach Befeuchtung mit Wasser blau; das Papier war über der starken Säure ausgetrocknet und trockenes Jod wirkt bekanntlich auf Stärke nicht ein. Die anderen Papiere gaben keine Reaction[1]).

Breslau, im Mai 1889.

---

299. Ernst Beckmann: Zur Isomerie der Benzaldoxime. III[2]).

(Eingegangen am 14. Juni.)

Vor Kurzem habe ich den Nachweis erbracht, dass die Isomerie von α- und β-Benzaldoxim, abweichend von den von Victor Meyer und K. Auwers für die Isomerie der Benzildioxime gemachten Annahmen, auf einer Verschiedenheit der Oximidogruppen beruht. Während nun inzwischen Victor Meyer und K. Auwers in glänzenden Experimentaluntersuchungen[3]) ihre Ansicht von der Structuridentität der Benzildioxime in jeder Hinsicht bestätigt gefunden haben, ist es mir andererseits möglich, für die Structurverschiedenheit der Benzaldioxime den entscheidenden Beweis beizubringen.

---

[1]) Es wird gewöhnlich aus der Bläuung des Jodzinkstärkepapiers an der Luft auf die Anwesenheit von Ozon geschlossen. Wie jedoch aus den angeführten Beobachtungen hervorgeht, kann eine solche Bläuung auch von Dämpfen von Wasserstoffhyperoxyd herrühren, die ebenfalls Jodzinkstärke bläuen, nicht nur in Anwesenheit von Ferrosulfat, sondern auch in dessen Abwesenheit, in letzterem Falle allerdings erheblich langsamer.

[2]) Diese Berichte XX, 2766; XXII, 429 und 514.

[3]) Diese Berichte XXII, 537 und 705.

Aus einem Hydroxylamin, welches die in seinem Namen ausgesprochene Constitution besitzt, leiten sich, wie schon vielfach erörtert, in der natürlichsten Weise monosubstituirte Isomere dadurch ab, dass die Substitution für das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe oder ein solches am Stickstoffatom stattfindet:

$$\begin{matrix}H\\H\end{matrix}>N.OH;\ \begin{matrix}H\\H\end{matrix}>N.OR;\ \begin{matrix}R\\H\end{matrix}>N.OH.$$

Einer bekannten Regel zufolge würde das einwerthige organische Radical vom Sauerstoff leichter abgespalten werden als vom Stickstoff.

Bereits früher (a. a. O.) habe ich besonders betont, dass das aus α-Benzaldoximbenzyläther durch wässrige Salzsäure zunächst hervorgehende α-Benzylhydroxylamin den Benzylrest äusserst leicht unter Entstehung von Hydroxylaminsalz und Salmiak abspaltet, während das in analoger Weise aus β-Oxim entstehende β-Benzylhydroxylamin selbst bei höherer Temperatur keine weitere Veränderung erfährt.

Die verschiedene Festigkeit, mit welcher Benzyl als Substituent im Hydroxylamin gebunden sein kann, zeigen auf's Anschaulichste neue interessante Mittheilungen von Behrend und Leuchs [1]), denen zufolge durch Salzsäure bei 130° aus einem Dibenzylhydroxylamin nur eine Benzylgruppe unter Hinterlassung von β-Benzylhydroxylamin abgespalten wird.

Eigene Versuche ergaben, dass β-Benzylhydroxylamin selbst bei 150—160° durch concentrirte wässrige Salzsäure eine Veränderung nicht erfährt; bei 200—220° findet dadurch tiefergreifende Zersetzung unter reichlicher Kohleabscheidung statt. Bei der Darstellung von β-Benzylhydroxylamin aus dem β-Benzaldoximbenzyläther ist hiernach, wie beiläufig erwähnt sein mag, besondere Vorsicht nicht nothwendig. Der Aether wird mit wässriger Salzsäure im offenen Gefässe gekocht, bis das nach der Gleichung:

$$C_6H_5CHONC_7H_7 + H_2O + HCl = C_6H_5CHO + C_7H_7NH_2O.HCl$$

freiwerdende Benzaldehyd sich verflüchtigt hat. Nach dem Eindampfen zur Trockne nimmt man das salzsaure Benzylhydroxylamin mit Wasser auf. Etwa unangegriffener Benzyläther bleibt ungelöst und kann auf's Neue mit Salzsäure behandelt werden.

Auf Grund ihrer erwähnten Versuche haben bereits Behrend und Leuchs sich für die folgende Formulirung der Hydroxylamine entschieden:

$$\begin{matrix}H\\H\end{matrix}>N.O.C_7H_7 \qquad \begin{matrix}C_7H_7\\H\end{matrix}>N.OH$$

α-Benzylhydroxylamin, β-Benzylhydroxylamin.

---

[1]) Diese Berichte XXII, 613.

Die Beobachtung (S. 436), dass α- und β-Benzaldoxim mit Jodäthyl Aether lieferten, aus denen sich durch Salzsäure anscheinend in gleichem Maasse leicht Halogenalkyl und Hydroxylaminsalz oder Salmiak abspalteten, liess es mir gerathen erscheinen, zur sicherern Entscheidung über die obigen Formeln nach dem Vorgange Victor Meyer's[1]) eine Reduction mit Jodwasserstoff zu versuchen.

Je nachdem die Eliminirung des Sauerstoffs eine Abspaltung des Benzylrestes zur Folge hat oder nicht, wird dieser in Verbindung mit Sauerstoff oder in directer Verbindung mit Stickstoff anzunehmen sein.

Behandlung mit Jodwasserstoffsäure (1.96 spec. Gewicht).

1. α-Benzylhydroxylamin.

Kocht man salzsaures α-Benzylhydroxylamin — aus α-Benzaldoximbenzyläther — etwa 15 Minuten mit Jodwasserstoffsäure, so findet eine glatte Spaltung in Ammoniak und Benzyljodid jedenfalls in folgender Weise statt:

$$N<^{H_2}_{OC_7H_7} + 4HJ = NH_3 . HJ + C_7H_7J + H_2O + J_2.$$

Die alkalisch gemachte und mit Natriumthiosulfat entfärbte Flüssigkeit giebt an Aether das Benzyljodid als ein bräunlichgelbes, leicht zersetzliches, stark zu Thränen reizendes Oel ab. Im Handbuche von Beilstein (II. Aufl., 2. 55) ist der Schmelzpunkt irrthümlich zu 241 statt 24.1° angegeben.

Destillirt man die alkalische Flüssigkeit in vorgelegte Salzsäure, so werden beim Eindunsten mit Platinchlorid ausschliesslich Oktaëder von Platinsalmiak ausgeschieden.

Derselbe Reactionsverlauf ist bei dem identischen, aus Acetoximbenzyläther erhaltenen Benzylhydroxylamin bereits von Victor Meyer und Janny[2]) beobachtet worden.

2. β-Benzylhydroxylamin.

Jodwasserstoffsäure führt salzsaures β-Benzylhydroxylamin sowohl bei 10 Minuten dauerndem Kochen, als auch bei zweistündigem Erhitzen auf 200° ausschliesslich im Benzylamin über im Sinne der Gleichung

$$N\begin{cases}C_7H_7\\H\\OH\end{cases} + 3HJ = N\begin{cases}C_7H_7\\H\\H\end{cases} . HJ + H_2O + J_2.$$

Die aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit mit Aether entfernte Base hinterbleibt beim Eindunsten zunächst als farbloses Oel. An der Luft geht dasselbe sehr schnell in ein bei 94—95° schmelzendes Carbonat über. Das Chlorhydrat schmilzt bei 250—252°. Mit Platinchlorid erhält man daraus

[1]) Diese Berichte XVI, 167.
[2]) Diese Berichte XVI, 170.

goldgelbe Blättchen, welche in kaltem absolutem Alkohol schwer löslich sind. Dieselben erweisen sich als durchaus frei von Platinsalmiak.

0.1043 g gaben 0.0327 g Platin.

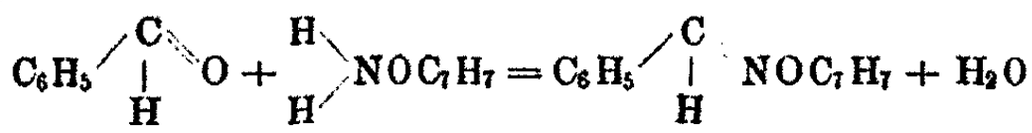
Ber. für $(C_7H_7NH_3Cl)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	31.17	31.35 pCt.

Reines aus Benzonitril gewonnenes Benzylamin ging an der Luft ebenso rasch wie obiges Product in Carbonat (Schmelzpunkt 98—99°) über und lieferte ein Platinsalz von gleichem Aussehen und denselben Löslichkeitsverhältnissen.

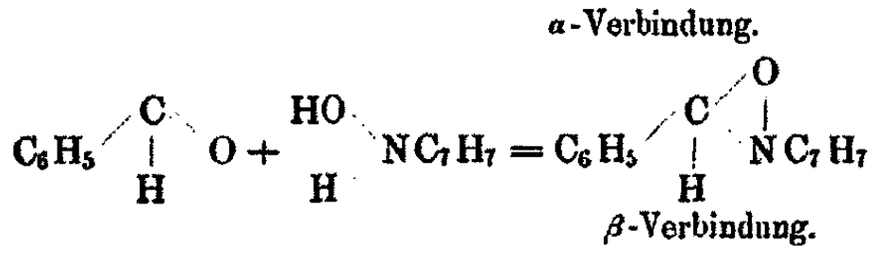
Nach diesen Versuchen müssen α- und β-Benzylhydroxylamin in dem erwähnten Sinne als structurverschieden betrachtet werden.

$H_2N.OC_7H_7$	C_7H_7 H >N.OH
α-Verbindung.	β-Verbindung.

Die früher von mir beobachtete Rückbildung von α- und β-Benzaldoximbenzyläther aus deren Spaltungsproducten geht einfach in der folgenden Weise vor sich:



α-Verbindung.

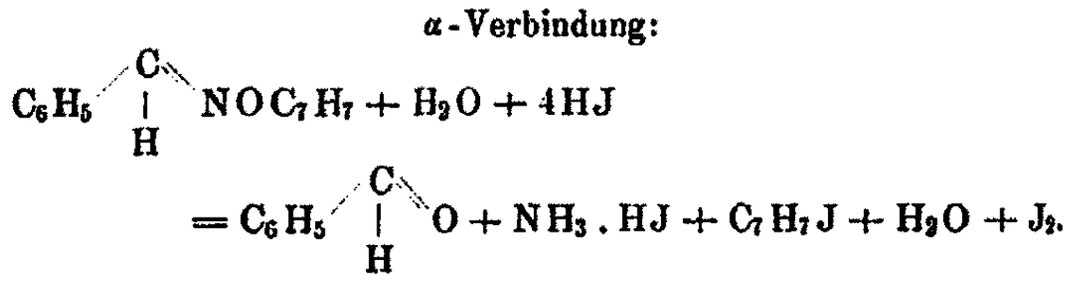


β-Verbindung.

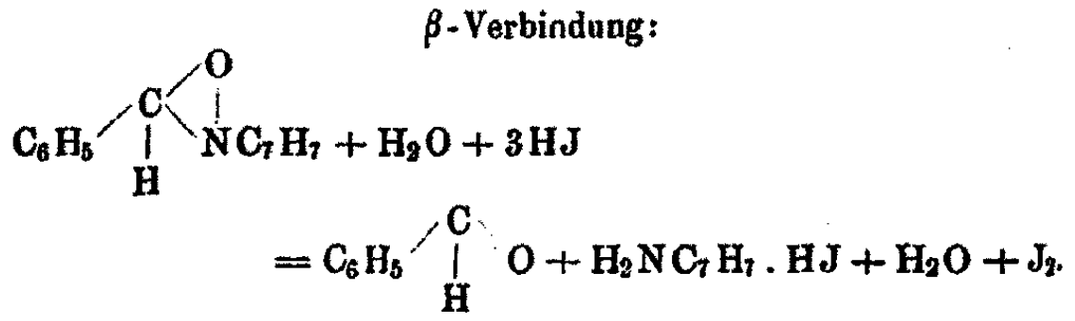
3. und 4. α- und β-Benzaldoximbenzyläther.

Des Weiteren habe ich auch die Benzaldoximbenzyläther selbst mit Jodwasserstoff behandelt. Bei der α-Verbindung wurde wiederum unter Bildung von Ammoniak das Benzyl als Jodid abgespalten, während die β-Verbindung als basischen Körper ausschliesslich Benzylamin lieferte.

α-Verbindung:



β-Verbindung:



Die Möglichkeit, dass der (zweiwerthige) Benzaldehydrest mit dem Stickstoff vereinigt bleibe, wodurch im ersten Falle Benzylamin, im letzteren Dibenzylamin hätte entstehen können, traf nicht zu.

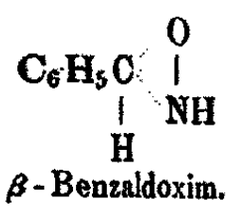
Bei der Reduction des β-Benzyläthers wurde das gebildete Benzylamin der Menge nach bestimmt. Auf 1 g Substanz wirkten 6 g Jodwasserstoffsäure drei Stunden bei 200°. Die Isolirung der Base geschah durch Destillation der durch Natron alkalischen Flüssigkeit. Eindampfen mit Salzsäure lieferte 0.70 g Chlorhydrat statt der berechneten 0.68 g.

0.1460 g Platinsalz gaben 0.0460 g Platin.

	Ber. für $(C_7H_7NH_3Cl)_2PtCl_4$	Gefunden
R	31.17	31.51 pCt.

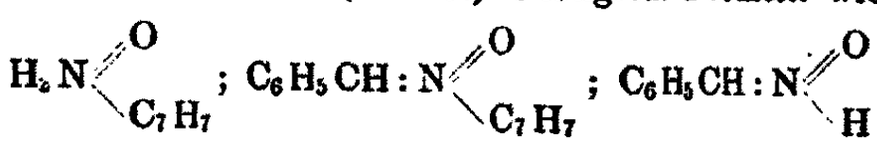
Dem α- und β-Benzaldoxim selbst kommen nach alledem in vollster Uebereinstimmung mit den Erwägungen Victor Meyer's (a. a. O.) folgende Formeln zu:

α-Benzaldoxim.



β-Benzaldoxim.

Für β-Benzylhydroxylamin und die verwandten Verbindungen könnten nach bereits früher (a. a. O.) Gesagtem Formeln wie:



mit fünfwerthigem Stickstoff in Frage kommen. Da aber alle diese Substanzen mit Salzsäure wohlcharakterisirte Salze bilden, wird man von vornherein geneigt sein, der Annahme dreiwerthigen Stickstoffs den Vorzug zu geben. Von den isomeren α-Verbindungen vereinigen sich die Hydroxylamine und Aldoxime mit Salzsäure, die Oximäther anscheinend nicht.

Umlagerung der Benzaldoxime bei der Alkylirung.

Die früher (a. a. O.) mitgetheilte Beobachtung, dass nicht nur die aus α-, sondern auch aus β-Benzaldoxim gewonnenen Aethyläther bei der Behandlung mit Salzsäure sich grossentheils in Benzoësäure, Salmiak und Chloräthyl zersetzen, kann, ausser auf einer geringen Beständigkeit des β-Aethylhydroxylamins gegenüber Salzsäure [1]), auf Umlagerungen beruhen, welche nach neueren Versuchen bei der Alkylirung leicht stattfinden.

Schon früher ist angegeben worden, dass die Benzylirung von α-Benzaldoxim nach dem Verfahren von Japp und Klingemann [2]) etwas β-Aether liefert. Auch wenn α-Oxim wie gewöhnlich in

[1]) Vergleiche Gürcke, Ann. Chem. Pharm. 205, 277.

[2]) Allmähliches Eintragen von alkoholischer Natronlösung in eine siedende alkoholische Lösung des Hydroxylkörpers und des Alkylaloïds.

alkoholischer Lauge gelöst wird und darauf die Umsetzung mit Benzylchlorid bezw. Aethyljodid erfolgt, entstehen die α-Aether nicht rein, abgesehen von beigemischtem unverändertem Oxim, welches sich durch Schütteln mit Natronlauge leicht entfernen lässt. Leitet man in die trockne ätherische Lösung des Productes Salzsäure, so entstehen ölige oder feste Abscheidungen. Nach dem Eindunsten wird auf Zusatz von wenig Aether die α-Verbindung gelöst. So gereinigter α-Benzaldoximäthyläther stellt ein hellgelbes Oel dar und giebt bei der Behandlung mit Jodwasserstoff als basisches Spaltungsproduct ausschliesslich Ammoniak.

0,5441 g Platinsalz gaben 0,2391 g Platin.

Ber. für $(NH_4Cl)_2PtCl_4$	Gefunden
43.83	43.94 pCt.

Dagegen lässt der Aether salzsaure Verbindungen ungelöst, welche beim Erhitzen mit Jodwasserstoff, wie β-Verbindungen, Benzylamin bezw. Aethylamin liefern.

In gleicher Weise entstehen nun bei der Veresterung des β-Benzaldoxims neben den β-Aethern bisweilen grosse Mengen Producte, welche sich gegen Jodwasserstoffsäure wie α-Aether verhalten.

Für die Darstellung der β-Aether empfiehlt es sich, nach dem Eintragen des Oxims und des Alkylhaloids alsbald $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde auf 50—60° zu erwärmen und dann wie üblich weiter zu behandeln. Einmal gelang es mir auf diese Weise, einen β-Aethyläther zu erhalten, welcher, wie α-Aether, ein hellgelbes Oel darstellte, aber beim Erhitzen mit dem sechsfachen Gewicht Jodwasserstoffsäure auf 200° ammonfreies Aethylamin lieferte. Das Platinsalz bestand ganz aus den charakteristischen hexagonal-rhomboëdrischen Blättchen.

0.2316 g β-Aethyläther gaben 19.2 ccm feuchten Stickstoff bei 9.5° und 745.5 mm Druck.

Ber. für $C_6H_5CHONC_2H_5$		Gefunden
N	9.40	9.75 pCt.

0.1368 g Platinsalz gaben 0.0529 g Platin.

Ber. für $(C_2H_5NH_3Cl)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	38.91	38.67 pCt.

Der reine β-Benzaldoximäthyläther verhält sich also gegen Jodwasserstoff ganz analog dem β-Benzyläther.

Im Interesse einer weiteren Untersuchung von β-Aldoximäthern erscheint es höchst erfreulich, dass nach einer gefälligen privaten Mittheilung mein College Hr. Dr. R. Behrend ein Verfahren aufgefunden hat, dieselben leicht zuverlässig rein darzustellen.

Für die werthvolle Unterstützung bei diesen Versuchen bin ich Hrn. Dr. P. Wegerhoff zu besonderem Dank verpflichtet.

Leipzig, Chemisches Universitäts-Laboratorium von W. Ostwald.

300. H. Bickel: Ueber Derivate der Diphenylessigsäure und der Benzilsäure.

(Eingegangen am 13. Juni.)

Auf Veranlassung von Hrn. Professor Gräbe habe ich eine Arbeit begonnen, um von der Diphenylessigsäure oder der Benzilsäure ausgehend die bisher unbekannte Diphenylmalonsäure darzustellen. Zu diesem Zwecke habe ich versucht, die Diphenylchloressigsäure in Diphenylcyanessigsäure zu verwandeln. Hierbei bin ich bis zur Darstellung des Aethers der letztern Säure

$$(C_6H_5)_2C<\begin{matrix}CN\\CO_2C_2H_5\end{matrix}$$

gelangt, jedoch ist es mir bisher nicht geglückt, aus diesem die Diphenylmalonsäure zu gewinnen.

Im Laufe dieser Untersuchung habe ich eine Reihe neuer Verbindungen erhalten, von denen einige kürzlich von Klinger und Standke[1]) beschrieben wurden. Ich theile die von mir erhaltenen Resultate in soweit mit, als sie Neues enthalten oder die Angaben der genannten Chemiker ergänzen.

Ester der Diphenylchloressigsäure.

Den Aethyläther dieser Säure habe ich nach 2 Methoden dargestellt. Erstens aus dem Diphenylchloressigsäurechlorid, $(C_6H_5)_2CClCOCl$, durch Behandeln mit Alkohol in der Kälte und zweitens durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf den Aethyläther der Benzilsäure.

Nach beiden Methoden habe ich ihn vollkommen rein erhalten, und entsprechen die bei der Analyse gefundenen Zahlen folgender Formel: $(C_6H_5)_2CClCO_2C_2H_5$.

Er ist in Alkohol, Aether und Chloroform löslich und krystallisirt aus letzerem Lösungsmittel in tafelförmigen Krystallen, welche bei 43—44° C. schmelzen.

Ester der Diphenylcyanessigsäure, $(C_6H_5)_2C<\begin{matrix}CN\\CO_2C_2H_5\end{matrix}$.

Man gewinnt diesen Aether aus dem Diphenylchloressigsäureäthylester beim Erhitzen auf 120—130° C. mit Cyanquecksilber während 24 Stunden. Man zieht den Körper mit Chloroform aus und erhält ihn nach dem Abdestilliren des letzteren und Umkrystallisiren

[1]) Diese Berichte XXII, 1211.

aus Alkohol in Form von gelblich gefärbten Tafeln, welche bei 59° schmelzen.

Ich habe eine grosse Anzahl Versuche angestellt, um diesen Aether in Diphenylmalonsäure zu verwandeln. Hierbei trat aber immer Kohlensäureabspaltung ein und es wurde entweder Diphenylessigsäure oder Diphenylessigsäureamid erhalten. Das Auftreten letzterer Verbindung beweist, dass die Cyangruppe verwandelt wird, dass aber die Diphenylmalonsäure oder deren Aminsäure wenig beständig sind.

Umwandlung der Diphenylchloressigsäure in Tetraphenylbernsteinsäure.

Ich habe den Aether der Diphenylchloressigsäure benutzt, um zu der Tetraphenylbernsteinsäure zu gelangen. Zu diesem Zwecke wurde der erstere mit molecularem Silber auf 120—130° während 12 Stunden erhitzt und darauf mit Chloroform ausgezogen. Es wurde so ein Aether erhalten, der nach dem Reinigen bei 88—89° schmolz und dessen Analyse der Formel:

$$\begin{array}{l} (C_6H_5)_2C-CO_2C_2H_5 \\ \quad\quad\;\; | \\ (C_6H_5)_2C-CO_2C_2H_5 \end{array}$$

entsprach. Durch Verseifen mit Kali hat sich daraus eine Säure gebildet, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich ist und bei 260—262° unter Zersetzung schmilzt. Wie aus der Analyse hervorgeht, ist dieses die bisher unbekannte Tetraphenylbernsteinsäure, deren Nitril kürzlich von Auwers und V. Meyer[1]) erhalten wurde.

Diphenylchloressigsäurechlorid, $(C_6H_5)_2CCl.COCl$.

Da ich in vollkommener Uebereinstimmung mit Klinger und Standke gefunden habe, dass die Angabe von Cahours über Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzilsäure unrichtig ist, habe ich meine Aufmerksamkeit auf die Darstellung des Dichlorides gerichtet. Dasselbe wurde leicht durch Vermischen von Benzilsäure mit 2 Molekülen Phosphorpentachlorid und Erhitzen des Gemisches im Oelbade auf 120—130° erhalten. Nachdem sich das Phosphoroxychlorid verflüchtigt hatte, wurde die Masse in kaltes Wasser gegossen, worin sie bald fest wird. Aus Ligroïn krystallisirt das Dichlorid in Form grosser farbloser Krystalle, welche bei 50° schmelzen. Gegen kaltes Wasser ist es recht beständig und löst sich nur nach und nach in

---

[1]) Diese Berichte XXII, 1227.

demselben beim Kochen unter Bildung von Benzilsäure auf. Wie schon oben angegeben, wird es von Alkohol in der Kälte in Diphenylchloressigäther verwandelt. Beim Erhitzen bildet sich dagegen Benzilsäureäther. Selbst mit Natriumalkoholat ist es mir nicht gelungen, den Benzilsäurediäthyläther zu gewinnen. In ätherischer Lösung mit gasförmigem Ammoniak behandelt, entstand das Amid der Diphenylchloressigsäure, welches bei 115° schmilzt und sich beim Kochen mit Wasser in Benzilsäureamid verwandelt. Wie Klinger und Standke fand ich den Schmelzpunkt des letzteren bei 154°.

Ester der Benzilsäure.

In Uebereinstimmung mit Jena und abweichend von den Angaben von Klinger und Standke habe ich den Methyl- und Aethyläther durch Auflösen der Benzilsäure in dem betreffenden Alkohol und Einleiten von Salzsäuregas in der Kälte dargestellt. Nach dem Abdestilliren des Alkohols und Behandeln mit kohlensaurem Natron wurden die Aether vollkommen chlorfrei erhalten und gaben bei der Analyse Zahlen, die den berechneten vollkommen entsprechen, obwohl die so dargestellten Verbindungen sich als schwierig zu krystallisirende Oele abscheiden. Sie lassen sich dagegen mit Hülfe einer geringen Menge aus dem Silbersalz dargestellten festen Aethers gleichfalls in den krystallisirten Zustand überführen. Aus diesen Aethern, in dem nicht krystallisirten Zustande, der den Analysen nach nur durch sehr geringe Verunreinigungen bedingt sein kann, habe ich sowohl durch Fünffachchlorphosphor die Aether der Diphenylchloressigsäure, sowie durch Acetylchlorid diejenigen der Acetylbenzilsäure erhalten.

Der Aethyläther, $(C_6H_5)_2C<\begin{matrix}OCOCH_3\\CO_2C_2H_5\end{matrix}$, schmilzt bei 65°, der entsprechende Methyläther bei 122°.

Beide Aether lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit orangegelber Färbung, welche beim gelinden Erwärmen in die rothe der Benzilsäure umschlägt.

Genf. Universitätslaboratorium.

Berichtigung:

Jahrg. XXII, No. 6, S. 862, Z. 1 v. o. lies: »Piaselenole« statt »Piasenole«.

Nächste Sitzung: Montag, 24. Juni 1889, Abends 7½ Uhr,
im Grossen Hörsaale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums,
Georgenstrasse 35.

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

Sitzung vom 24. Juni 1889.

Vorsitzender: Hr. H. Landolt, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Cullen, William, Glasgow (Engl.);
Jolles, Dr. A. F., Wien;
Steiger, Otto,
Tupolski, Alexander,
Burn, J. T. W.,
Isler, Max,
Stöcker, Hermann,
Gerlicz, Oscar,
Dzierzgowski, S.,
} Zürich;
Rimbach, Dr. E., Berlin;
Combes, Dr. Alphonse, Paris;
Bach, Karl,
Jung, A.,
} Berlin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Ligowsky, F. August,
Marks, Harry Raphael,
Weil, Charles,
Mackley, William Howard,
} Chemical Laboratory of the University of Cincinnati, Cincinnati, Ohio (U. S. A.) (durch A. W. Hofmann und T. H. Norton);
Sieder, Ludwig,
Ulrici, Theodor,
} Univers.-Labor. Erlangen (durch O. Fischer und Ed. Kock);
Zübelen, Dr. Joseph, Chemiker, Adr. Geigy & Co., Basel (durch R. Nietzki und J. Piccard);
Woodgate, J., Zellbach 180, Clausthal (Harz) (durch J. C. Brown und C. A. Kohn).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

423. Tageblatt der 61. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Köln vom 18.—23. Sept. 1888. Wissenschaftlicher Theil. Köln 1889.

614. Δαμβέργης, Ἀναστάσιος, Κ. Περὶ τῶν ἐκριχτικῶν οὐσιῶν. Ἐν Ἀθήναις 1888.

615. Classen, Alexander. Handbuch der analytischen Chemie. I. Theil: Qualitative Analyse. 4. Aufl. Stuttgart 1889.

616. v. Jacksch, Rudolf. Klinische Diagnostik innerer Krankheiten mittels bakteriologischer, chemischer und mikroskopischer Untersuchungsmethoden. 2. Aufl. Wien und Leipzig 1889.

Der Vorsitzende:
H. Landolt.

Der Schriftführer:
i. V.
W. Will.

Mittheilungen.

301. Theodor Wilm: Ueber das Chloradditionsproduct von Kaliumplatincyanür.

(Eingegangen am 22. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Im Anschluss an meine in diesen Berichten[1]) mitgetheilten Notizen über die Haloïdadditionsproducte von Kaliumplatincyanür oder Gmelinsalz sei es mir gestattet, einige Versuche anzuführen, welche ich zum Zweck eingehenderen Studiums mit dem Chloradditionsproduct angestellt habe. — Der Kürze halber sei dasselbe in Folgendem einfach als Chlorverbindung bezeichnet. Das Material war nach der von mir loc. cit. beschriebenen Weise aus reinem Gmelinsalz durch vorsichtige Behandlung desselben mit Chlor dargestellt; selbstverständlich war das dazu verwandte Platin so rein, wie es nur gewonnen werden kann; ausserdem habe ich mich durch Analysen von der Reinheit der Chlorverbindung überzeugt.

Einwirkung von Ammoniak.

Uebergiesst man auf einem Objectgläschen trockene Krystalle der Chlorverbindung mit Ammoniak, indem man die Substanz ohne zu erwärmen unter der Flüssigkeit zerreibt oder einfach einige Zeit mit ihr stehen lässt, so verschwinden die kupferrothen Nadeln und an

[1]) Diese Berichte XIX, 950, 959; XXI, 1434.

ihrer Stelle scheiden sich allmählich wenige glänzende farblose Krystalle von Tetraëderform aus, denen sich nach freiwilliger Verdunstung des Tropfens gelblichweisse strahlige Krystalle zumengen, welche höchstwahrscheinlich unverändertes Gmelinsalz sind.

Die ersten Versuche mit grösseren Mengen Substanz geschahen auf dieselbe Weise. Man lässt das Gemisch von den rothen Krystallen mit Ammoniak unter Umrühren und Vermeidung von Erwärmung so lange stehen, bis keine Spur mehr von röthlich gefärbten Nadeln zu bemerken ist: man filtrirt oder saugt die ausgeschiedenen körnigen, feinen Krystalle ab. Durch Waschen mit kaltem Wasser verliert man viel, da die frisch gewonnene Substanz leicht löslich ist; besser nimmt man Alkohol dazu, durch welchen im gelb gefärbten Filtrat eine mehr oder weniger starke Trübung entsteht; man lässt absetzen, vereinigt später das feine weissgelbliche Pulver mit der Hauptportion und trocknet an der Luft. Mehrere unter möglichst gleichen Umständen ausgeführte Darstellungen ergaben aber, was die Art und Weise der Ausscheidung des Products, seine Menge sowie das Aussehen und die Homogenität der Kryställchen anbelangt, selten ein übereinstimmendes Resultat, so dass anzunehmen war, dass sich auf angegebene Weise keine reine Verbindung, wahrscheinlich aber ein Gemenge des Zwischenproducts mit wechselnden Mengen des Endproducts der Einwirkung von Ammoniak bildet. Diese Vermuthung wurde auch durch die Analysen der von verschiedenen Darstellungen herrührenden Präparate bestätigt. Da dem Endproduct der Einwirkung von Ammoniak auf die Chlorverbindung, wie weiter unten gezeigt werden soll, zweifellos die Zusammensetzung nach der Formel $PtCy_4 . 2NH_3$ zukommt, so wird man dem fraglichen Körper als Zwischenproduct aller Wahrscheinlichkeit nach die Zusammensetzung nach der Formel $KCy . PtCy_3 . NH_3$ zuschreiben dürfen, wie folgende Resultate zeigen:

Berechnet nach der Formel $KCy . PtCy_3 . NH_3$ [1]		Gefunden I.	II.	III.	IV.	
Pt	54.91	53.67	52.56	53.66	53.47	pCt.
K	11.01	10.75	10.63	8.73	8.76	»
N	19.71	—	—	19.80	—	»
C	13.51	—	—	13.14	13.16	»
H	0.84	—	—	1.54	1.50	»

[1]) Für die Formel $3(KCy.NH_4Cy.PtCy_2)NH_2 + H_2O$ berechnen sich für die einzelnen Componenten den oben angeführten Zahlen sehr annähernde Werthe, nämlich: Pt = 53.07, K = 10.64, N = 20.32, C = 13.06, H = 1.46 pCt., darnach wäre jenes Zwischenproduct ein vollständiges Analogon der Chlorverbindung, falls diese nach der Formel $3(2KCy . PtCy_2 + aq) . Cl$ (oder verdoppelt genommen) constituirt ist; doch wegen der Voraussetzung einer Ersetzung von Kalium durch Ammonium erscheint jene Formel unstatthaft.

Die Eigenschaften dieses Körpers sind folgende: das weissgelbliche krystallinische Pulver wird beim Erhitzen auf dem Platinspatel dunkler gelb, giebt wenig Ammoniak aus, indem es theilweise zerstäubt und verglimmt, theilweise aber schmilzt und erst bei höherer Temperatur zersetzt wird. Durch anhaltendes Kochen mit Kalilauge gelingt es nicht, alles Ammoniak auszutreiben. Frisch dargestellt sind die tetraëderähnlichen Krystalle leicht in Wasser oder verdünntem Ammoniak löslich; bei längerem Liegen an der Luft oder im Exsiccator scheinen sie aber eine Umwandlung zu erleiden, da sie nach einiger Zeit sehr schwer löslich werden; versucht man ferner die Krystalle in diesem oder jenem Zustande behufs Reinigung aus Wasser umzukrystallisiren, so erhält man nach dem Concentriren der Lösung auf dem Wasserbade und Stehenlassen kaum Spuren von Krystallen, und hatte das Abdampfen etwas länger gedauert, so krystallisirt nichts mehr aus, sondern die Flüssigkeit trocknet zu einem gelben amorphen Rückstand ein, welcher in noch warmem Zustande wie Glas in rissige Stücke zerspringt, dabei aber hygroskopisch ist und an der Luft zusammenbackt; auf keine Weise gelang es mir daraus etwas krystallinisches wieder zu gewinnen; die amorphe Masse ist in Wasser leicht löslich, Alkohol scheidet aber nichts aus der Lösung aus. Nur durch ganz langsames Verdunsten einer wässrigen Lösung der frisch dargestellten und in diesem Zustande in Wasser leicht löslichen Verbindung, bei gewöhnlicher Temperatur, erhält man hellgelbe Krystalle, welche aber ebenfalls nicht frei von einer Beimengung von Zersetzungsproducten zu sein scheinen.

Ganz anders ist das Resultat, wenn man Ammoniak auf das Chloradditionsproduct bei höherer Temperatur einwirken lässt. Erwärmt man das Gemenge beider, so entsteht anfangs eine intensiv gelbe Lösung, welche namentlich beim Umrühren mit dem Glasstabe stark moussirt und fortwährend Gas, das ohne Zweifel Stickstoff ist, in feinen Bläschen entweichen lässt; bei fortgesetztem Erwärmen kommt ein Moment, wo die dunkelgelbe Flüssigkeit heller wird, sich gleich darauf trübt und bei beginnendem Sieden unter starkem Stossen ein schweres, weisses, krystallinisches Pulver ausscheidet. Wenn die Menge desselben nicht mehr zunimmt, lässt man erkalten, filtrirt und wäscht gut aus. Die Substanz ist so schon fast rein; absolut rein erhält man sie durch einmaliges Umkrystallisiren aus grossen Mengen kochenden Wassers und Filtriren der heissen Lösung, aus welcher sich beim Erkalten ein schneeweisses, fest an den Wänden haftendes Krystallpulver ausscheidet; dasselbe besteht, unter dem Mikroskop besehen, aus ganz homogenen, dicken, glänzenden, rhombischen Platten.

Der Analyse nach kommt dem neuen Körper die Formel $PtCy_4 . 2NH_3$ zu, wie folgende Zahlen zeigen:

Berechnet nach der Formel $PtCy_4 . 2NH_3$		Gefunden I.	II.	III.	IV.	
Pt	58.55	58.16	58.45	58.50	58.30	pCt.
C	14.41	—	14.53	14.46	14.53	»
N	25.22	—	25.78	25.72	—	»
H	1.80	—	1.93	1.97	1.83	»

Bei den bisher beschriebenen Versuchen war die Ausbeute an den Producten der Einwirkung von Ammoniak auf die Chlorverbindung sehr gering, und da bekanntlich letztere ihr Chlor sehr leicht durch Einwirkung von Alkali verliert, um in gewöhnliches Gmelinsalz überzugehen, so war anzunehmen, dass sich nur dieses allein im Filtrate von den eben beschriebenen Producten der Einwirkung von Ammoniak vorfinden würde[1]). Da ferner die Menge des in der Chlorverbindung enthaltenen Chlors sehr gering ist, so schien es wahrscheinlich, dass die Reaction zwischen Ammoniak und jenem Salze nur den Theil desselben betrifft, welcher das Chlor näher gebunden enthält, und falls den kupferrothen Krystallen wirklich die ihnen ursprünglich von Hadow[2]) zugeschriebene Constitution zukommt, im Sinne der Formel: $5(2KCy . PtCy_2) + 2KCy . PtCy_2 . Cl_2$, nämlich eines Doppelsalzes von 5 Molekülen Gmelinsalz mit 1 Molekül des Perchlorids, so würde nach obiger Annahme nur etwa $^1/_6$ der Chlorverbindung mit Ammoniak in Reaction treten, d. h. das Perchlorid $2KCy . PtCy_2 . Cl_2$ allein, während die übrigen 5 Moleküle Kaliumplatincyanür unverändert blieben, so dass auf diese Weise die geringe Ausbeute einigermaassen erklärlich wäre.

Ich habe deshalb das Perchlorid allein der Einwirkung von Ammoniak unterworfen und dabei unter den oben angegebenen Erscheinungen dieselbe Verbindung $PtCy_4 . 2NH_3$ erhalten, und zwar in verhältnissmässig grösserer Menge, als bei Anwendung der Chlorverbindung allein. Jedoch lässt sich die Reaction in dem einen wie in dem anderen Falle schwerlich quantitativ verfolgen und ist kaum geeignet, einen Schluss über die Constitution der Chlorverbindung zu gestatten, da auch der grössere Theil des Perchlorids in dasjenige Salz verwandelt wird, welches als Nebenproduct nach der Einwirkung von Ammoniak auf die Chlorverbindung allein, neben den soeben beschriebenen und analysirten Krystallen entsteht. Denn in allen Fällen der Einwirkung von Ammoniak auf die Chlorverbindung oder auf das Perchlorid erhält man ausser den bezeichneten Verbindungen: $KCy . PtCy_3 . NH_3$ oder $PtCy_4 . 2NH_3$ ein gelbes Filtrat, das nach dem

[1]) Ammoniak wirkt auf eine Lösung von Gmelinsalz nicht zersetzend ein.
[2]) Jahresberichte 1860, 228.

Verdampfen neutral reagirt und bei gehöriger Concentration zu einer schmutzig gelblichweissen, strahlig krystallisirten Salzmasse erstarrt, in welcher ich nur Kaliumplatincyanür zu finden erwartete; lässt man aber diese Salzmasse längere Zeit in feuchtem Zustande an der Luft stehen, oder krystallisirt sie mehrmals um, so verwandelt sie sich nach und nach in Folge eines mir noch unerklärlichen Vorganges fast vollständig in die schönen kupferrothen Krystallnadeln, welche sich schon dem Ansehen nach und überdies durch die Analyse als reine Chlorverbindung identificiren liessen. Bei dieser Gelegenheit neuer Analysen der rothen Krystalle des Chloradditionsproductes habe ich auch meine aus früheren Untersuchungen stammenden Präparate desselben Körpers nochmals einer analytischen Revision unterworfen und gefunden, dass die früher von mir für das Salz aufgestellte Formel mit 9 Molekülen Krystallwasser eine Berichtigung erfahren muss, wodurch die Zusammensetzung der kupferrothen Krystalle fast vollständig mit der von Hadow[1]) dafür gegebenen übereinstimmt. Mit Ausnahme des Chlors wurden alle einzelnen Bestandtheile und zwar nach verbesserten Methoden bestimmt und führten sämmtliche Analysen zu der Formel: $3(2KCy.PtCy_2 + 3H_2O).Cl + 2H_2O$, wonach also die Chlorverbindung statt neun Moleküle Krystallwasser, deren 11 Moleküle enthält; 9 Moleküle Wasser entweichen zwischen 100—120°, die übrigen 2 Moleküle aber selbst nicht bei 250—270°. — Die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs geschah durch Verbrennung im Sauerstoffstrom, wobei die Substanz mit Kaliumbichromat gemengt war.

Zum Schluss sei noch einiger Versuche Erwähnung gethan, die Grösse der Molecularformel nach Raoult in eisessigsaurer Lösung zu bestimmen. Doch konnte dafür vorläufig kein Anhaltspunkt gefunden werden; denn eine Reihe gut mit einander übereinstimmender Versuche ergab für das wasserhaltige Salz (mit 11 Molekülen Wasser) M = 152, und für das bei 120—130° getrocknete (mit 2 Molekülen Wasser) M = 422.5, während sich bei Annahme der angegebenen Formel mit $11H_2O$ das Moleculargewicht auf 1365.1 berechnet.

Da, soviel mir bekannt, für Verbindungen ähnlicher Art keine Constanten festgestellt sind, so habe ich es vorläufig unterlassen Bestimmungen für verschiedene Lösungsmittel auszuführen, denke aber bei Gelegenheit diese Lücke auszufüllen.

St. Petersburg, im Mai 1889. Chemisches Laboratorium der Kaiserlichen Nicolai-Ingenieuracademie.

---

[1]) Hadow's Formel: $5(KPtCy_2) + KPtCy_2Cl + 3H_2O + 18H_2O$. Jahresbericht 1860, 228. Seine Angabe, dass die letzten $3H_2O$ bei 186° weggehen, konnte ich nicht bestätigen.

302. C. Schall und Chr. Dralle: Studien über das Brasilin.

(Eingegangen am 13. Juni.)

I. Weiteres zur Methylirung.

Eine gute Reaction zur Erkennung des Tetramethyläthers des Brasilins bildet sein Verhalten zu Salpetersäure von 1.205 spec. Gewicht (im Verhältnis von 0.2 : 0.5 Gewichtstheilen). Es tritt im Uhrschälchen zunächst blut-, dann braunrothe, schliesslich olivengrüne Färbung im Verlauf einiger Minuten ein. Ferner wurde, da, wie schon angegeben, die Dampfdichtebestimmung versagte, das Moleculargewicht nach Raoult's Methode ermittelt, indem die Aether und Ester mit derselben die einfachsten Werthe geben. Eisessig in reinster Beschaffenheit, Aether mit Thierkohle mehrmals umkrystallisirt, Beckmann'scher Apparat, Walferdin'sches Thermometer in $^1/_{100}{}^0$ C. getheilt. Es wurde nach Raoult, Rüdorff und de Coppet die in 100 g Lösungsmittel gelöste Substanz in Rechnung gezogen[1]) (Constante für Eisessig = 39). Zur Beurtheilung des Thermometereinflusses sind die zwei Parallelversuche angestellt worden.

I. Probeversuch: verwandt wurde ein in nur $^1/_{10}{}^0$ C. getheiltes Thermometer:

Procentgehalt an Brasilintetramethyläther, $C_{16}H_{10}O(OCH_3)_4 = C_{20}H_{22}O_5$ [2])	Erniedrigung	Moleculargewicht gefunden	Moleculargewicht berechnet
2.52	0.27	364	341.2 pCt.
3.32	0.40	322	
6.28	0.68	361	

II. Versuche unter Benutzung eines in $^1/_{100}{}^0$ C. getheilten Thermometers:

0.788	0.095	324	341.2 pCt.
2.054	0.252	322	
3.020	0.349	338	
4.076	0.474	337	

Damit ist Formel und Moleculargewicht des Brasilins, soweit die heutige Erfahrung reicht, endgiltig festgestellt.

II. Bromirung des Brasilins.

Dieselbe lieferte 1. Derivate, welche an verdünntes Ammoniak kein Brom abgaben und sich umkrystallisiren liessen. 2. Producte, welche an obiges Reagens Brom abgaben, mit Essigsäure krystallisirten

[1]) In Anbetracht der genügenden Werthe ist die van't Hoff-Arrhenius'sche Constante unberücksichtigt geblieben.

[2]) C = 11.97, H = 1.00, O = 15.96.

und bei mehrfacher Bereitung constante Zusammensetzung zeigten [1]). Festgestellt wurde bei einer unter diese Rubrik fallenden Substanz die Möglichkeit der Umkrystallisation aus sehr vielen Perchloräthylen (C_2Cl_4). Reducirt und acetylirt erhält man jedoch umkrystallisirbare Körper von eigenthümlichem Habitus (gelbe Eigenfarbe und bestimmten Sinterungsstatt Schmelzpunkt). Diese letzteren sollen in der nächsten Abhandlung eingehender beschrieben werden.

Zu No. 2 gehört auch die (diese Berichte XXI, 3016) als Pentabrombrasilin + 2 aq [2]) angesprochene Verbindung. Durch ein Versehen betrug die Trockentemperatur statt der angegebenen 100° C., nach besonderen Messungen nur ca. 50° C. Sodann überzeugten wir uns, wie schon erwähnt, dass kein Krystallwasser, sondern Krystallessigsäure vorlag. Diese Thatsache erforderte ein besonders analytisches Verfahren, das der Aufzählung der Resultate vorangeschickt werden möge.

Analyse der Körper sub 2.

a) Trocknung der scharf abgepressten Substanzen über Chlorzink oder Aetzkalk (bisher gl. Res.) bis zur Gewichtsconstanz. Dabei entwich schon in einzelnen Fällen Essigsäure.

b) Die noch restirende neben dem locker gebundenen Brom wurde durch Behandeln mit verdünntem Ammoniak bestimmt unter schwacher Erwärmung. Da durch letzteres schon Acetylgruppen (sozusagen Constitutionsessigsäure) abtrennbar, so durfte man hoffen, alle Krystallessigsäure zu entfernen. Dass für letztere etwa Ammoniak eintritt, stört nicht, denn wir haben Uebereinstimmung der erhaltenen Resultate mit der Gewichtsabnahme durch directes Trocknen festgestellt.

c) Das neben der Essigsäure abgespaltene Brom kam nach beiden Methoden (ausführl. Beschreibung sogleich) mit verdünntem Ammoniak zusammen. Zu erwähnen ist hier, dass die Bildung von Bromaten nach neueren Untersuchungen ausgeschlossen, sofern, wie schon gesagt, gelinde erwärmt wird (K. Thümmel, Arch. d. Pharm. 226, 1125; derselbe 1889, 270; E. Bosetti, l. c. 227, 120).

Zersetzungsverfahren. Somit haben wir gewogene Substanzmengen (in sub a erwähnter Weise vorher getrocknet), mit titrirtem Ammoniak im Stöpselgläschen bei 40 bis 50° C. zersetzt, den Körper

---

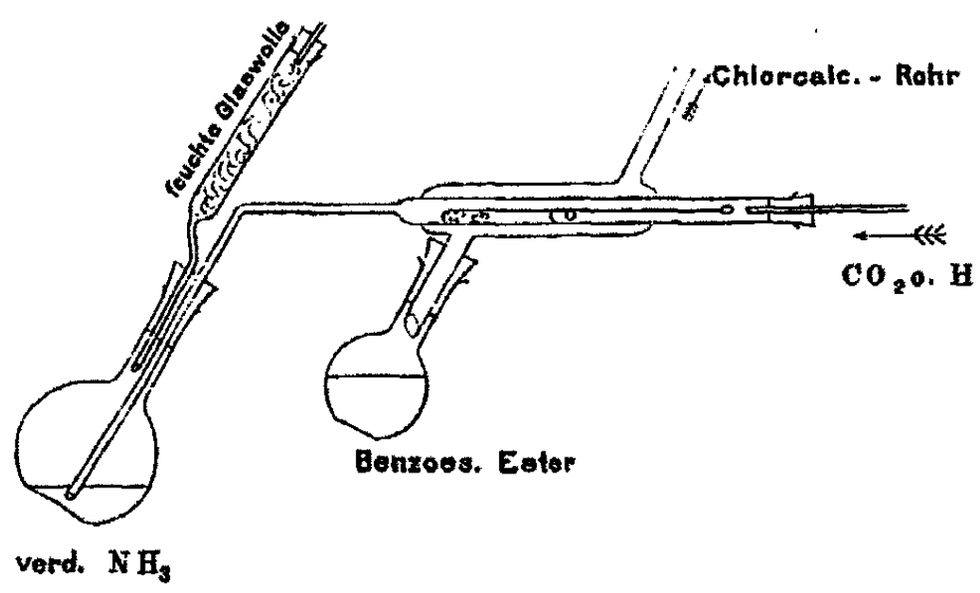
[1]) Wir sind durch die Analyse, wie sich im Verlauf der Abhandlung ergeben wird, gezwungen worden, diese Substanzen als Brasileïn aufzufassen. Eine derselben zeigt aber die interessante Eigenschaft, beim Liegen an der Luft (unter Abgabe von jedenfalls Halogenwasserstoff) sich in grössere, intensiv cantharidenähnlich glänzende Nadeln umzuwandeln. Es ist sehr möglich, dass diese erst das eigentliche Brasileïnderivat vorstellen.

[2]) Wegen der Verwendung technischen Eisessigs wurde aq angenommen.

selbst als Indicator benutzend, mit verdünnter Salpetersäure zurücktitrirt[1]) und vom erhaltenen Resultat das nach Mohr oder Volhard bestimmte Brom abgezogen. Dieses war dadurch möglich, dass die Verbindungen sich mit tiefer Farbennüance, zum grösseren Theile in verdünntem Ammoniak lösten, einen scharfen Farbenumschlag bei der Neutralisation lieferten und dabei gut abfiltrirbar herausfielen, so dass nach dieser Behandlung die Brombestimmung ohne besondere Schwierigkeit (zuweilen hielten die Filtrate nach der Gelbfärbung zu urtheilen hartnäckig Spuren des Ausgefallenen zurück) vorgenommen werden konnte. Die dadurch vorauszusehende kleine Fehlerquelle wird angesichts der Unterschiede im theoretisch berechneten, abgegebenen Brom bedeutungslos.

Trocknungsverfahren: Bei 192° C. (genau festgestellt)[2]), im trockenen Wasserstoff- oder Kohlensäurestrom, Erhitzung, indem das entweichende Brom wiederum in Ammon aufgefangen, die titrimetrisch bestimmte Menge vom Gewichtsverlust der Substanz abgezogen und so die Krystallessigsäure erhalten wurde.

Es folgte nun die Bestimmung des Gesammtbroms[3]) und schliesslich die Verbrennung.



[1]) Eine Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf die Substanz ist wohl ausgeschlossen, da man Ammon neben Brasilin damit direct titriren kann.

[2]) Diese Temperatur darf jedenfalls als zur Austreibung aller Krystallessigsäure genügend betrachtet werden. Der benutzte Apparat ist anbei schematisch skizzirt.

[3]) Die Gesammtbrombestimmung geschah zuweilen im geräumigen Platintiegel, wenn die Substanz ohne Entwicklung flüchtiger Dämpfe sich zersetzte. Der Vorsicht halber haben wir die ersten Bestimmungen nach der üblichen Methode controllirt; im Uebrigen geschieht dieses ja auch durch die Uebereinstimmung der sonstigen, zahlreichen, analytischen Daten der Bromproducte.

A. Derivate, welche an verdünntes Ammoniak kein Brom abgeben.

1. Monobrombrasilin.

Ein solches ist zuerst durch Bromirung des Tetracetylbrasilins und entsprechende Entacetylirung von Buchka und Erk dargestellt worden. Wir haben in der letzten Arbeit (l. c.) einen Monobromtetramethyläther bereitet. Es handelte sich zunächst darum, Beziehungen zwischen diesen und den Derivaten eben genannter Autoren zu finden. Die Reduction unseres Körpers mit Jodwasserstoffsäure führte augenscheinlich zu einem brasileïnartigen Körper (des ausgeschiedenen Jods wegen), dessen Acetylverbindung gut krystallisirt, gelbe Eigenfarbe besitzt und trotz mehrmaliger Krystallisation aus verdünntem Alkohol unter Thierkohlezusatz beim Erwärmen (195—200° C.) sinterte, eine Eigenheit, die wir bis nun bei allen, als Brasileïne anzunehmenden Körpern beobachten konnten. Dagegen lieferte die Umwandlung des B. E.-Acetylderivats in den entsprechenden Methyläther um 2—3° C. höher schmelzende Krystalle (am gleichen Thermometer), welche sich beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure (Befeuchtung) weniger rötheten und breitere Nadeln von Asbest- statt Seidenglanz vorstellten. Unter solchen Umständen verschieben wir vorderhand eine präcise Entscheidung, bis eine krystallographische Untersuchung vorliegen wird.

2. Dibrombrasilin.

Ein weiteres Brom-Derivat des Brasilins, das Dibrombrasilin, liess sich gewinnen, indem man unter Anwendung von 3 Molekülen Brom auf 1 Molekül Brasilin in Eisessig die Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Tage lang fortsetzte, während welcher die zuvor kirschrothe Färbung der Flüssigkeit einer lichtbraunen Platz machte und ein grosser Theil des nachher zu besprechenden Tribrombrasilins auskrystallisirte. Aus den Mutterlaugen des letzteren, welche einen Zusatz von Schwefliger Säure erfahren hatten, krystallisirte in blassrothen Blättchen das Dibrombrasilin. Zur weiteren Reinigung wurde dasselbe aus wenig Wasser unter Zusatz von Schwefliger Säure und Aufkochen mehrmals umkrystallisirt, wobei die Substanz theilweise schmilzt zu einem braunen Harz, das sich allmählich löst. Auf diese Weise gereinigt, stellte der Körper fast weisse Blättchen dar, welche bei 150° sintern und unter Entlassung des Krystallwassers zwischen 170—180° zu einer klaren, rubinrothen Masse schmelzen. Es ist leicht oxydirbar und man erhält es nur in geringen Mengen. Die Lösungsnüance in Alkalien steht zwischen der des Brasilins und der des gleich zu erwähnenden Tribrombrasilins. Im Gegensatz zu Liebermann's und Burg's amorphem Dibrombrasilin ist das unsere schön krystallisirt.

Wir trockneten zunächst bei 100° C. Die Analyse stimmte auf ein Dibrombrasilin mit 2 aq.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{12}Br_2O_5 + 2$ aq.
C	39.86	40.00 pCt.
H	3.33	3.33 »

Wir erhitzten demnächst auf 110° C. Wir fanden alsdann noch ½ aq.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{12}Br_2O_5 + \frac{1}{2}$ aq.
C	41.55	42.38 pCt.
H	3.01	2.87 »

Das bei 110° erwärmte Präparat wurde nun auf 130° C. gebracht und die Gewichtsabnahme bestimmt. 0.1775 g verloren 0.0042 g. Berechnet für $C_{16}H_{12}Br_2O_5 + \frac{1}{2}$ aq. ergiebt 1.99 pCt. = ½ aq., gefunden 2.36 pCt. Um den letzten Zweifel noch zu beseitigen bestimmten wir in dem bei 130° getrockneten Rest das Brom möglichst genau.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{12}Br_2O_3$
Br	35.95	36.04 pCt.

Es lag also entschieden Dibrombrasilin vor, welches sein Krystallwasser bei 130° C. verliert.

Durch Erhitzen mit Natriumacetat und Acetanhydrid in üblicher Weise stellten wir die Acetylverbindung des Dibrombrasilins dar, welche in Alkohol schwer löslich ist und nach mehrmaligem Umkrystallisiren rein erhalten wurde. Merkwürdigerweise sank dabei der Schmelzpunkt von 220° C. auf 185° C.[1]) und blieb hier constant. (Aufnahme von Krystallwasser?) Die Verbrennung ergab:

	Ber. für $C_{16}H_8Br_5O_3(C_2H_3O)4 + 2$ aq.	Gefunden
C	44.44	44.50 pCt.
H	3.70	3.44 »
Br	24.69	24.40 »

Die Verbrennung, wie die Brom-Bestimmung wurde vorgenommen mit exsiccatortrocknem Material und enthält so der Körper zwei aq. Eine Triacetylverbindung ohne aq. würde ganz abweichende Werthe liefern.

3. Tribrombrasilin.

Zur Bereitung des oben erwähnten Tribrombrasilins lässt man Brom in Eisessig gelöst auf eine Eisessiglösung des Bra-

[1]) Die Schmelzpunkte von Tribromresorcin und dessen Monomethyläther (104 und 104 resp. 99°) verhalten sich ähnlich wie die des Dibrombrasilins und dessen Trimethyläther.

silins in dem Verhältniss von sechs Atomen des ersteren auf ein Molekül des letzteren eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, giesst in viel kaltes Wasser, worauf eine reichliche Abscheidung orangefarbener Flocken stattfindet, welche sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade nach Zusatz von Schwefliger Säure bis auf eine kleine Menge, die als rothbraunes Harz auf der Oberfläche schwimmt, in schwere, sandige, schwach fleischfarbene Krystalle umwandeln. Nach mehrstündigem Stehenlassen in der Kälte werden die Krystalle gesammelt und zweimal aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von ein wenig Schwefliger Säure umkrystallisirt; man erhält so eine Ausbeute von 20 pCt. des angewandten Brasilins. Im Gegensatz zu dem Dibrombrasilin ist die Verbindung in Wasser, auch in siedendem so gut wie unlöslich; Alkalien nehmen es mit schön violetter Farbe auf, während das Brasilin sich ponceauroth darin löst. Das Product bräunt sich ohne zu schmelzen bei 197—200° C.

Die Verbindung ergab, exsiccatortrocken analysirt:

	Berechnet für $C_{16}H_{11}Br_3O_3$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	36.71	37.76	36.57 pCt.
H	2.10	2.66	2.28 »

Die Acetylverbindung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bereitet schmilzt nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol, in welchem sie schwer löslich, bei 195° C.. Unser Tribrombrasilin ist daher verschieden von dem Buchka'schen, (d. Ber. XVIII, S. 1140) dessen Acetylverbindung bei 147° C. schmilzt.

Für die Acetylverbindung ergab sich:

	Berechnet für $C_{16}H_8Br_3O_5(C_2H_3O)_3$	Gefunden
C	40.68	39.98 pCt.
H	2.62	2.78 »

Durch längeres Erhitzen auf schon angegebene Weise erhält man dass vierfach acetylirte Product. Schmelzpunkt 263° C. Ueberaus schwer in 98 pCt. Alkohol löslich.

Um eine rasche Verseifung behufs quantitativer Bestimmung der Acetylgruppen zu erzielen, setzen wir, der besseren Benetzung halber, beim Kochen mit wenig starker Natronlauge, etwas Alkohol zu. Dadurch tritt sehr rasch die gewünschte, vollkommene Zersetzung ein und dass zurückgebildete Brasilin wird nur sehr wenig angegriffen.

$C_{16}H_8Br_3O_5(C_2H_3O)_3$	erfordert	26.19 pCt.	Essigsäure	Gefunden
$C_{16}H_8Br_3O_5(C_2H_3O)_4$	»	34.73 »	»	34.63 pCt.

B. Derivate welche an verdünntes Ammoniak Brom abgeben und brasileïnartiger Natur zu sein scheinen (siehe das Fragezeichen).

Tetrabrombrasilin (Tribrombrasileïnmonobromid)[1] [?].

Sowohl bei Anwendung von 2 wie 3 Mol. Brom auf 1 Mol. Brasilin in Eisessig bildet sich dieser Körper nach mehrmaligem, kurzem Aufsieden, welcher in orangefarbenen Krystallen anschiesst und in einer Ausbeute von 14—15 pCt. vom angewandten Brasilin erhalten wird. Wir haben von dieser Substanz, die wir nicht umkrystallisiren konnten, nach dem Eingangs erörterten Verfahren zwei Analysen ausgeführt und zwar mit Material verschiedener Bereitung:

	Berechnet für $C_{16}H_8Br_4O_5 + 1^1/_2$ Ac. ($C_{19}H_{14}Br_4O_8 = 692$)	oder $C_{16}H_8Br_4O_5 + 2$ Ac. ($C_{20}H_{16}Br_4O_9 = 722$)	Gefunden I.	II.	III.	
C	33.04	33.33	34.93	34.98	—	pCt.
H	2.03	2.22	2.42	2.57	—	»
Br (Gesammtbrom)	46.38	44.44	46.71	46.27	—	»
Br (abspaltbar)	11.60	11.11	13.67	14.19	14.42	»
Essigsäure (durch NH_3 abgespalten)	13.04	16.66	11.35	12.33	12.26	»
O	18.50	19.95	—	—	—	»

Die etwas zu niedrig gefundene Essigsäure bedingt nach unserem Verfahren stets ein entsprechendes Plus an Brom. Die Ursache des zu hoch gefundenen Kohlenstoffs vermögen wir augenblicklich nicht anzugeben. Dieses Derivat giebt, wie gesagt, ein Atom Brom an verdünntes Ammon, in welchem es sich mit rein violetter Farbe löst, ab.

---

[1] Fragezeichen nur bei Verbindungen deren Analyse keine Entscheidung gestattet.

Die zwei Verbindungen, deren Formel wir für festgestellt erachten, sind:

I. Hexabrombrasileïn (Tribrombrasileïntribromid),

mit drei, an verdünntes Ammon abgegebenen Bromatomen. Dasselbe ist, wie schon eingangs berichtet wurde, identisch mit dem seiner Zeit von uns vorläufig als Pentabrombrasilin angesehenen Derivat (l. c.).

Zu seiner Bereitung löst man 5 g Brasilin in 100 g Eisessig, filtrirt durch Glaswolle, setzt in's Sieden und fügt schnell hintereinander 25 g mit ebensoviel Eisessig verdünntes Brom hinzu. Nach dem Bromzusatz wird noch eine halbe Minute gekocht und dann erkalten gelassen. Man findet dann eine reichliche Krystallisation angeschossen, welche abgesaugt und mit Eisessig gut ausgewaschen wird. Ausbeute etwa gleiche Menge wie das in Arbeit genommene Brasilin. So erhält man braunrothe, schöne, grosse, glänzende, spiessige Krystalle von durchaus einheitlichem Habitus. Bringt man im Schmelzröhrchen mit Jodkaliumstärkepapier zusammen, so wird durch dieses erst bei 170—180° C. deutliche Entwicklung von Brom angezeigt. Aus Perchloräthylen C_2Cl_6 lässt es sich, wenn auch nur in sehr geringer Menge ohne Zersetzung umkrystallisiren. Durch Behandeln mit Wasser oder Alkohol tritt eine Zerlegung des Körpers ein, indem sich Brom, bezw. Bromwasserstoffsäure abspaltet. Ein Gleiches bewirkt verdünntes Ammoniak unter Lösung des grösseren Theiles mit tiefvioletter Farbe. Die nach dem oben erörterten Schema angestellten Analysen ergaben folgende Resultate:

Die Trocknung des über Aetzkalk getrockneten Präparats im Wasserstoffstrom:

I. Bei 80-90° C. 0.3800 g Subst. verl. 0.0100—0.003 g Br = 0.0070 g Ac.
II. Bei 110° C. 0.3800 g Subst. verl. 0.0425—0.0057 g Br = 0.0368 g Ac.
III. Bei 192° C. 0.3800 g Subst. verl. 0.0437—0.0327 g Br = 0.0110 g Ac.
IV. Bei 192° C. 0.3800 g Subst. verl. 0.0078—0.0088 g Br = 0.0110 g Ac.
0.3800 g Subst. verl. 0.1040—0.0502 g Br = 0.0548 g Ac.

Summa 0.3800 g Substanz verloren 0.0548 g Ac = 14.42 pCt. A und 0.0502 g Br = 1321 pCt. Br.

Zweiter Trocknungsversuch:

I. Bei 192° C. 0.2921 g Subst. verloren 0.0838 —0.0419 g Br = 0.041 Ac.
II. Bei 192° C. 0.2921 g Subst. verloren 0.03345—0.03641 g Br. —
0.07831 g Br. 0.041 g Ac.

Wiederum verloren 0.2921 g Substanz 0.0419 g Ac = 14.34 pCt. und 0.07831 g Br = 26.81 pCt. Br.

Beide Male ergab der Versuch, dass die Temperatur 192° C. vollständig zur Entfernung jeden Essigsäuregehaltes genügte; auch die durch Ammon abspaltbare Essigsäure wurde zu 14.83 pCt, beziehentlich zu 15.99 pCt. gefunden. Die Verbindung, welche, von verschie-

denen Darstellungen herrührend, analysirt wurde, verlor lufttrocken theils über Chlorzink, theils in anderen Partieen über Aetzkalk getrocknet, wiederholt 8.10 pCt., 7.71 pCt., endlich als genauest ermittelt 6.37 pCt. und zwar als 1 Molekül Essigsäure, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur, am Geruch merklich, entweicht. Diesen Gehalt an Essigsäure hatten wir bei der pag. 3016 (diese Berichte XXI) aufgeführten Verbindung bei 40—80° C. nahezu ausgetrieben (siehe Einleitung) und als Wasser angesehen. Die übrigen zahlreichen Analysen ergeben aus der grossen Zahl der ermittelten Constanten mit voller Sicherheit die oben aufgestellte Formel.

	Gefundene Werthe				Berechnet für $C_{16}H_6Br_6O_5 + 2\bar{A}$	
	I.	II.	III. (S. 3016 l. c.)	IV. (l. c.)	a) für ein Brasilin ($C_{20}H_{16}Br_6O_9 + 880$)	b) für ein Brasilëin ($C_{20}H_{14}Br_6O_9 = 878$)
C	26.82	26.92	26.85	26.62	27.27	27.33 pCt.
H	1.86	1.70	2.04	1.77	1.82	1.59 »
Br (Gesammtbrom	54.39	56.11	57.51	56.08	54.54	54.67 »
Br (durch NH_3 abspaltbar	24.89	26.89	(21.20 [1])	(22.00 [1])	18.18 pCt. für 2 Br 27.17 » » 3 Br 36.27 » » 4 Br	
	—	25.22	26.11	24.79		
$\bar{A}$ (durch NH_3 abgespalten	14.83	15.99	—	—	13.64	13.67 »
	11.55	11.78	12.73	—		
$\bar{A}$ (durch Trocknung bestimmt	14.42	14.34	—	—		
$\bar{A}$ (über Aetzkalk bezw. Chlorzink entwichen)	8.1	7.71	6.37	—	6.39 pCt. ber. für ($C_{16}H_6Br_6O_5 + 2\bar{A}$) + $\bar{A}$.	

zuweilen wird nur $1/2\ \bar{A}$ über $ZnCl_2$ abgegeben (berechnet 3.20 pCt., gefunden 3.82 pCt.

[1]) Aeltere ungenaue Bestimmungen mit noch nicht genügend ausgebildeten Verfahren.

Es sind bei der Berechnung alle Bromatome substituirt angenommen, was mit der Analyse übereinstimmt. Dieselbe zeigt hier ausserdem deutlich den Austritt von zwei weiteren Wasserstoffen ohne Bromsubstitution, also dass wir es hier mit einem Brasileïn zu thun haben.

II. Octobrombrasileïn (Tetrabrombrasileïntetrabromid).

Es lässt sich mit einer Ausbeute von 120—130 pCt. des angewandten Brasilins gewinnen, wenn man auf 5 g des letzteren, in 100 g Eisessig gelöst und zum Sieden erhitzt, 50 g mit gleich viel Eisessig verdünntes Brom einwirken lässt und zwar mit der Vorsicht, dass man das Kochen nach dem Zusatz des Broms nur eine Minute fortsetzt. In der erkalteten Lösung ist eine reichliche Krystallisation angeschossen, welche in derselben Weise, wie beim vorigen Körper beschrieben, gesammelt wird. Die so erhaltenen Krystalle sind kleiner, zeigen ein völlig einheitliches Aussehen und zeichnen sich durch eine lebhaft rothe Farbe gegenüber der braunrothen des Hexabrombrasileïns aus. Verhalten gegen Wasser, Alkohol und gegen verdünntes Ammon wie der letztgenannte Körper, nur löst er sich in Ammon mit braunvioletter und nicht mit violetter Farbe und giebt beim Erwärmen an dieses Lösungsmittel so viel Brom ab, als vier Atomen desselben entsprechen. Zum Unterschied von Hexabrombrasileïn lässt das Octobrombrasileïn bereits bei 130—140° C. reichlich Brom entweichen, wie es die intensive Blaufärbung des Jodkaliumstärkepapieres im Schmelzröhrchen deutlich zu erkennen giebt. Die nun folgenden Analysen bestätigen seine Auffassung als Octobrombrasileïn (Tetrabrombrasileïntetrabromid).

	Gefundene Werthe				Berechnet für $C_{16}H_4Br_8O_5 + 2\bar{A}$ für ein Brasilin ($C_{20}H_{14}Br_8O_9 = 1038$)	für ein Brasileïn ($C_{20}H_{12}Br_8O_9 = 1036$)
	I.	II.	III.			
C	23.81	23.84	—	pCt.	23.12	23.16 pCt.
H	1.44	1.27	—	»	1.35	1.15 »
Br (Gesammtbrom)	62.48	62.35	—	»	61.65	61.68 »
Br (abspaltbar)	22.69	34.58	31.31	»	30.82 (für 4 At. Brom ber.) 38.53 (» 5 » » »)	— » — »
$\bar{A}$ (mit $N\dot{H}_3$ abgespalten)	10.40	11.09	—	»	11.53	11.58 »
$\bar{A}$ (durch Trocknen)	12.43	—	—	»		

III. Nonobrombrasileïn (Tetrabrombrasileïnpentabromid?).

Ein vierter Körper dieser Reihe lässt sich gewinnen, indem man in der Bereitung genau so verfährt wie bei der Darstellung des Octobromides, jedoch das Kochen eine Viertelstunde lang fortsetzt; im Uebrigen verfuhren wir wie vorhin und ist auch die Ausbeute die gleiche. Der gut krystallisirte Körper ist rothbraun gefärbt und zeigt das gleiche Verhalten gegenüber Lösungsmitteln wie das Octobromid; nur löst er sich mit tief brauner Farbe zum grösseren Theil in verdünntem Ammon und hat diese Lösung einen entfernten Stich ins Violette. Wir gelangten zu folgenden analytischen Werthen:

	Gefunden I.	II.	III.		Berechnet für $C_{16}H_5Br_9O_5 + \bar{A} = C_{16}H_9Br_9O_7 = 1057$ (Ein oder zwei Brom scheinen addirt zu sein)
C	20.49	20.30	—	pCt.	20.43 pCt.
H	1.92	1.31	—	»	0.85 »
Br (Gesammtbrom)	66.66	67.15	67.52	»	68.12 »
O	—	—	—	»	10.59 »
					99.99 pCt.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.			
Br (durch NH_3 abspaltbar)	42.95	40.43	41.07	38.26[1])	40.44[1])	38.28 pCt.[1])		37.84 pCt.	Ber. für 5 At. Brom.
								45.41 »	» » 6 » »
$\bar{A}$ (durch NH_3 abspaltbar)	8.38	7.72	6.66	6.67	6.27	—	»	5.68 »	
$\bar{A}$ (durch Trocknen)	5.5	—	—	—	—	—	»		
$\bar{A}$ (über Aetzkalk entwichen)	5.63	—	—	—	—	—	»	5.37 »	Berechnet für $(C_{16}H_5Br_9O_5 + \bar{A}) + \bar{A}$.

[1]) Genaueste und zuverlässigste Werthe.

Die erhaltenen Werthe stimmen mithin am besten auf ein Nonobrombrasileïn + $\bar{A}$ (getrocknet), auch ist es ziemlich sicher ausgeschlossen, dass ein Decabrombrasilin oder aber das Gemisch eines solchen mit Octobrombrasilin vorliegt[1]). Es werden 5 Brom abgespalten.

Gegen Zinkstaub in Eisessiglösung verhält sich dieser Körper wie die beiden vorhergehenden und sollen die Reductionsproducte, beziehentlich die Acetylverbindungen aller vier Körper dieser Reihe unter einander verglichen werden. Hervorheben wollen wir noch, dass es gelang, aus dem Reductionsproduct des Octobromides durch Bromirung in Eisessig wieder zurück zu gelangen zu Octobrombrasileïn, welches wir in den rothen Kryställchen und in dem Verhalten gegen Jodkaliumstärkepapier wieder erkannten.

Bemerkenswerth ist es, dass bei dem Trocknen der drei letzteren Glieder dieser Reihe — Tetrabrombrasileïn (mit durch NH_3 abspaltbarem, einem Brom) haben wir hierauf noch nicht untersucht — sei es im trocknen Luft- oder sei es im trocknen Wasserstoffstrom, alles entweichende Brom nicht als solches, sondern von vornherein und ausschliesslich als Bromwasserstoffsäure entwich, wie es vorgelegtes blaues Lacmuspapier durch Röthung, nicht Bleichung, deutlich zu erkennen gab. Dabei tritt fast immer Cantharidenglanz auf.

3. Nachträgliches zur Oxydation des Brasilins.

Zunächst haben wir reines Resorcin in alkalischer Lösung der Einwirkung von Luft unterworfen, ohne zu einem ähnlichen Product wie beim Brasilin zu gelangen. Sodann ist es uns gelungen, mit höchster Wahrscheinlichkeit eine bekannte Substanz aus den Rückständen des oxydirten Brasilins zu isoliren. Säuert man nach der Ausschüttelung mit Natriumbicarbonatlösung diese, die dunkelbraun gefärbt, an, zieht mit Aether aus, verdunstet denselben und lässt den syrupdicken Rückstand längere Zeit im Exsiccator stehen, so scheiden sich innerhalb des ersteren allmählich makroskopische, lange, weisse

---

[1]) Bei Feststellung der Formeln aus den Analysenzahlen bedienten wir uns folgender einfacher Gleichungen, unter der Voraussetzung, dass bei der Bromirung die Kohlenstoffatomzahl ungeändert bleibt. Ist x der procentische Gehalt am Kohlenstoff der Verbindung + Eisessig, s der procentische Gehalt an diesem, z der an Gesammtbrom und bedeutet m die Zahl der in der Formel enthaltenen Krystallessigsäuremoleküle, n der Brommolekel, so ist

$$1.\ m = \frac{3.2 \,.\, s}{x - 0.4 \,.\, s}; \qquad 2.\ n = \frac{(2.4 + 0.3\, m)\, z}{x};$$

$$\text{oder auch } m = \frac{286 \,.\, s}{60\,[100 - (z + s)]}; \qquad n = \frac{286 \,.\, z}{79\,[100 - (z + s)]}.$$

strahlenförmig gruppirte Nadeln ab, die sehr leicht löslich in Wasser sind. Wir isolirten dieselben durch vorsichtiges Uebergiessen mit kleinen Mengen kalten Wassers, worin sich der Syrup zuerst löst, pressten ab und trockneten. Die Substanz schmolz so unter Aufschäumen bei 206° C. Nimmt man die zuletzt beobachtete Erscheinung als Abgabe von Kohlensäure an, rechnet dazu das Aufbrausen mit Bicarbonat, die dunkelrothe Färbung mit Eisenchlorid, die Nichtfällung mit Bleizucker, so ist kaum eine andere Annahme möglich, als dass hier eine Resorcincarbonsäure vorliegt, welche die Stellung (COOH:OH:OH = 1:2:4) besitzt, nach Brunner und Sennhofer direct aus dem Resorcin gewonnen werden kann und von Benedict aus Morin durch Oxydation mit Salpetersäure erhalten wurde. Leider war nicht Material genug zur Verbrennung vorhanden, doch wird es sicher gelingen, mehr davon zu gewinnen. Was nun das erste Oxydationsproduct des Brasilins, des Brasileïn, betrifft, so ist es wahrscheinlich, dass zwischen diesem und unserer neuen sauren Verbindung noch Zwischenstufen existiren, und Resorcin und die oben erwähnte Resorcincarbonsäure die Endglieder der Oxydation bilden. Das Studium des Oxydationsprocesses glaubten wir zunächst mit einer genaueren Untersuchung der Brasileïne selbst beginnen zu sollen. Demzufolge wurde sowohl das nach Erdmann und Schulze darstellbare (Durchleiten von Luft durch eine ammoniakalische Brasilinlösung) als auch das zuletzt von Buchka und Erk beschriebene (Oxydation mit Salpetersäure in ätherischer Lösung) in möglichster Reinheit bereitet. Die beiden Brasileïne ergaben, als sie kurze Zeit bei 110° getrocknet wurden:

Zahlen erhalten:

I. Brasileïn nach dem Ammoniakverfahren.

	Hummel u. Perkin[1] I.	Hummel u. Perkin[1] II.	Schall u. Dralle	Berechnet für $C_{16}H_{12}O_5 + aq.$
C	63.78	63.57	63.79	63.57 pCt.
H	4.50	—	4.79	4.63 »

II. Brasileïn nach dem Salpetersäureverfahren.

	Schall u. Dralle	
C	63.40	63.57 pCt.
H	4.33	4.63 »

Buchka und Erk[2]) geben an, dass schon bei 100° C. das Krystallwasser aus dem Erdmann'schen Brasileïn entweicht, jedenfalls muss längere Zeit getrocknet werden, bei dem Buchka-

[1]) Diese Berichte XV, 2343.
[2]) Diese Berichte XVIII, 1142.

Erk'schen Brasileïn muss sogar sehr lange auf 130° C. erhitzt werden. Für dieses Präparat wasserfrei wurde erhalten von:

	Buchka u. Erk[1]) I.	Buchka u. Erk[1]) II.	Schall u. Dralle	Berechnet für $C_{16}H_{12}O_5$	Für wasserfreies Brasileïn nach Erdmann und Schulze von Hummel und Perkin[2])
C	67.67	67.47	65.49	67.60	67.60 pCt.
H	4.88	4.58	4.37	4.23	4.22 »

Der zu geringe Kohlenstoffgehalt unseres Präparates rührt von ungenügender Trocknung her.

Auch liess sich im Trockenschrank bei längerem Erhitzen an dem Buchka-Erk'schen Brasileïn schliesslich eine Gewichtsvermehrung durch Sauerstoffaufnahme nachweisen. Wir bewerkstelligten daher in dem schon Eingangs skizzirten Apparat im Kohlensäurestrom die Operation sowohl an möglichst reinem Präparat nach Erdmann-Schulze, wie nach Buchka-Erk. Vorher wurde bei 100° bis zur annähernden Gewichtsconstanz erwärmt und erst dann bei ca. 140°. In letzterem Falle ergab sich beidemal ein Wasserverlust von 5.74 und 5.30 pCt.

I. 0.1741 g verloren 0.0100 g und 0.3377 g verloren 0.0180 g, während der Abgabe von 1 Mol. Wasser seitens 1 Mol. Brasileïn 5.96 pCt. entspricht.

Zunächst haben wir die Reductionsfähigkeit beider Brasileïne geprüft und zwar in essigsaurer Lösung mit Zinkstaub in der Wärme und mit Natronlauge und Zinkstaub in der Kälte. Für beide Methoden sind die Ergebnisse gänzlich verschieden. Nach der ersteren erhält man Körper, welche entschieden den Charakter von Leukoverbindungen zeigen und ausserdem die Tendenz der Reoxydation, welche bei dem Erdmann-Schulze'schen Brasileïn deutlich grösser im feuchten Zustande bezeichnet werden muss, als bei dem Buchka-Erk'schen. (Aethert man aus, so beobachtet man bei ersterem grünliche Fluorescenz.) Bei Reduction mit Natronlauge und Zinkstaub gehen aber beide Brasileïne in in Wasser lösliche, süss schmeckende, die Brasilin-Eisenreaction gebende Substanzen über. Nur scheint hier bei dem Buchka-Erk'schen Brasileïn[3]) das grössere Reoxydationsbestreben

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 1142.

[2]) Diese Berichte XV, 2343.

[3]) Die Reduction erfolgt unter einer bestimmten Concentration der Natronlauge nicht mehr. Zweckmässig überschüttet man die Lösung in letzterer mit etwas Aether und zwar im Reagensglas, nachdem vorher Zinkstaub zugefügt und geschüttelt wurde. Die beendigte Reduction erfordert bei Kühlung directes Ansäuern unter dem Aether und Ausziehen mit demselben, Abgiessen des letzteren und Verdunstenlassen. Im Fall des ungetrockneten Schulze-Erdmann'schen Brasileïns hält das im Aether enthaltene Wasser das Reductionsproduct in Lösung. Es fällt aber bei Zusatz von feingepulvertem Kochsalz

zu herrschen. (Es tritt nun hier beim Ausäthern die grünliche Fluorescenz ein.) Diese Vorgänge erweckten in uns die Vorstellung, dass die Brasileïne ein höheres Molekulargewicht besässen als das Brasilin. Wir suchten daher, um wenigstens einen Anhaltspunkt dafür zu gewinnen — schon Hummel und Perkin [1]) kamen auf ähnliche Ideen —, die Raoult'sche Methode anzuwenden. Wir haben das gleich zu erwähnende Acetylbrasileïn in Eisessig gelöst, konnten aber brauchbare Zahlen nicht erhalten. Die Brasileïne lösen sich im Phenol, doch scheint dabei allmählich eine Veränderung der Lösungsfarbe Platz zu greifen und mit ihr eine Abnahme der für das Molekülgewicht erhaltenen Zahlen. Mit dem Beckmann'schen Apparat und Thermometer in $^1/_{100}{}^0$ getheilt ergab sich:

Procentgehalt an gelöster Substanz	Erniedrigung beobachtet	Moleculargewicht gefunden	Ber. für $C_{16}H_{12}O_5 = 284$ $2(C_{16}H_{12}O_5) = 568$
0.405	a. 0.07	440	
—	b. 0.09	342	
0.940	a. 0.23	311	
—	b. 0.27	265	
—	c. 0.28	255	

Somit scheint in der That in verdünnter Lösung eine Art Doppelmolekül vorhanden zu sein, doch müssen jedenfalls noch andere Beweise erbracht werden.

Die Acetylirung des Erdmann-Schulze'schen Brasileïns wurde zuerst vorgenommen, und zwar mit Acetylchlorid im Einschmelzrohr und Essigsäureanhydrid bei 130° C. Es wurde längere Zeit erhitzt und erhielten wir nach dem Ausfällen mit Wasser und kurzen Erwärmen damit ohne Weiteres aus Alkohol leicht krystallisirbare Körper, die aber verschieden gefärbt waren, aus Essigsäureanhydrid braun, aus Acetylchlorid schwarzgrün. Die directe Bestimmung der Acetylgruppen haben wir so vorgenommen, dass mit wenig starkem Alkali rasch zersetzt und im Dampfstrom, nach der Neutralisation mit verdünnter Schwefelsäure, die Essigsäure übergetrieben wurde. Wir ersehen nachträglich, dass aus, unseren ähnlichen, Gründen eine fast gleiche Methode zuerst von Erdmann und Schulze (Ann. d. Chem. und Pharm. 216, 232) später von Buchka und Erk (l. c.) Benutzung erfuhr. Wir überzeugten uns vorher, dass bei den angewandten Reagentien 1. reines Brasileïn kein saures Destillat lieferte; 2. eine zu-

und Verreiben mit dem Glasstab sofort in der für Brasilin charakteristischen Weise aus. Bei dem Buchka-Erk'schen Brasilin ist das Verhalten in dieser Beziehung anders, obwohl kein Zweifel bestehen kann, dass man es hier mit einem dem Brasilin sehr ähnlichen Körper zu thun hat. Eine Entscheidung steht noch aus.

[1]) Diese Berichte XV, 2343.

gesetzte Menge von Essigsäure (3.16 ccm Barytlösung äquivalent) unter den späteren Versuchsbedingungen 3.08 ccm erforderten, also hinreichend genaue Zahlen. Was von den angeführten Autoren, die allgemeine Anwendbarkeit der Methode betreffend, gesagt wird, können wir bestätigen (siehe auch Tribromtetracetylbrasilin, diese Mitthlg.).

Acetylirungsproduct mit Acetylchlorid. Dasselbe ergab auf ein tetracetylirtes Brasileïn stimmende Zahlen. Kochte man aber mehrmals mit Wasser aus, so deutete die Analyse unzweifelhaft auf eine triacetylirte Substanz. Die Resultate erklären sich am besten durch Annahme eines triacetylirten Brasileïns plus 2 Moleküle Krystallessigsäure, welche durch Behandlung mit siedendem Wasser entfernt werden.

Es würden an Procenten Essigsäure liefern:

Mono-	Di-	Tri-	Tetracetyl-Brasileïn.	Triac.-Bras. + 2$\bar{A}$
18.40	32.61	43.90	53.14	56.60 pCt.

Gefunden

Acetyl-Prod. aus Acetylchlorid:

I.	II.
57.84	59.51 pCt.

Nach dem Austrocknen mit Wasser:

I.
46.56 pCt.

Acetylirungsproduct mit Essigsäureanhydrid. Hier glauben wir gleichfalls ein Triacetylproduct erzielt zu haben. Der Analogie nach mit dem soeben erwähnten zu schliessen, scheinen 2 Moleküle mit 1 Molekül Essigsäureanhydrid sich zu verbinden und wird dies gestützt durch die uns auffallende Entwickelung des Geruches nach Essigsäureanhydrid beim Erhitzen. Auch deutet die vorgenommene Verbrennung darauf hin:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_8O_5(C_2H_3O)_4 = C_{24}H_{20}O_9$	Berechnet für $2[C_{16}H_9O_5(C_2H_3O)_3] + C_4H_6O_3 = C_{48}H_{44}O_{19}$
C	62.92	63.71	62.43 pCt.
H	4.71	4.42	4.76 »

Die directe Bestimmung der Acetylgruppen liefert ebenfalls keine vollkommen sichere Entscheidung:

Tetracetyl-Brasileïn	Triacetyl-Brasileïn + $\frac{1}{2}(C_4H_6O_3)$	Gefunden
53.14	51.94	54.11 pCt.

Bezüglich der Addition von Essigsäureanhydrid kommt schon C. Liebermann bei der Acetylirung von Chrysophanhydranthron zu gleichen Schlüssen (diese Berichte XXI, 439). Dass mehr als 2 Acetyle in die Brasileïnmolekel eingetreten, spricht nur dafür, dass wohl zwei Chinonsauerstoffatome darin vorhanden sein mögen. Denn erstens vermag das gewöhnliche Chinon sowohl mit Chloracetyl als auch mit

Essigsäureanhydrid und mit letzteren neben entwässertem essigsaurem Natron substituirte und nicht substituirte Diacetate zu bilden (E. Schulz, diese Berichte XV, 683; Saarauw, Ann. 209, 129, und diese Berichte XII, 680; Hesse, Ann. d. Chem. u. Pharm. 200, 240); zweitens erhielt Buchka aus Galleïn, indem er zwei Hydroxyle vermuthen durfte, ein Tetracetyl- resp. Tetrabenzoylderivat und schloss daraus gleichfalls auf Chinonsauerstoff. Dass aber zwei freie Hydroxyle im Brasilin zur Brasileïnbildung genügen, das wird schon dadurch wahrscheinlich, dass es gelungen, neben den bereits publicirten Methylirungsproducten ein drittes, allerdings bis jetzt in sehr geringer Menge, zu erhalten, welches Färbung an der Luft zeigt und seiner Entstehung nach den Dimethyläther vermuthen lässt. Dass drei Hydroxyle zur Brasileïnbildung nothwendig, ist unwahrscheinlich. Eins aber genügt nicht, wie wir bereits nachgewiesen.

1. Zusammenfassung.

Wir haben zunächst das Molekülgewicht des von uns bereiteten Brasilintetramethyläthers nach Raoult festgestellt. Dieser wie der ebenfalls neue Trimethyläther zeigen neben den Acetylverbindungen die phenolartige Natur der vier Brasilinsauerstoffatome. Als Zwischenproduct ein Trimethylätheracetylbrasilin.

Es ist uns ferner geglückt, zwei Monobrombrasiline wahrscheinlich zu machen (ein neues von uns neben dem Buchka-Erk'schen), im Gegensatz zu dem Liebermann-Burg'schen amorphen Dibrombrasilin ein schön krystallisirtes zu erhalten und mit Sicherheit ebenfalls ein neues dem bisher bekannten (von Buchka-Erk) isomeres Tribrombrasilin nachzuweisen.

Alle diese Körper dürfen als ungefärbt bezeichnet werden, sobald aber abspaltbares Brom in den Brasilinkern eintritt, entstehen durchweg (soweit unsere Beobachtungen reichen) gefärbte Derivate.

Weitergehend wurde nun eine Reihe interessanter höher bromirter Brasileïne entdeckt, die sich durch directe Bromirung aus Brasilin in Eisessig bilden, einen grossen Theil ihres Broms an verdünntes Ammon und überhaupt beim Erwärmen und bei der Reduction in saurer und alkalischer Lösung abzugeben vermögen und die Eigenthümlichkeit besitzen, mit Krystallessigsäure anzuschiessen, welche sie theils beim Stehen an der Luft, theils beim Erwärmen auf höhere Temperatur abgeben. Zwei davon, das Hexa- und Octobrombrasileïn, sind zweifellos in der Formel sicher gestellt, weniger das Tetra- und das Nonobrombrasileïn. Die meisten dieser Derivate scheinen sich von einem Tribrombrasilin abzuleiten, an dessen Stelle aber bei der Reduction nur Tribrombrasileïn oder eine dem ähnliche Substanz auftritt.

Während die ursprünglichen (Brombrasileïne) sich ohne Zersetzung bisher nicht umkrystallisiren liessen, sofern man vom Aethylenperchlorid absieht, welches mit Erfolg für das Hexaproduct verwandt wurde, geschieht dieses mit Leichtigkeit bei den Acetylreductionsproducten der letzteren Art Körper.

Der Tetramethyläther liefert ein ähnliches Brom abspaltendes Tetrabromproduct, welches aber Erwärmung bis auf 137° C. ohne Zersetzung verträgt.

Schliesslich haben wir eine, saure Eigenschaften zeigende, bei genau 271° C. schmelzende Verbindung beim Durchleiten von Luft aus Brasilin in alkalischer Lösung gewinnen können. Wir legten derselben vorläufig als Analysenausdruck die Formel $C_{30}H_{14}O_9$ bei, welche noch besser vielleicht durch $C_{16}H_{10}O_7$ ersetzt werden könnte. Umsetzungen und Bestimmungen des Molekülgewichtes werden entscheiden. Zuletzt aber haben wir noch ausser dieser Substanz die Enstehung von Orthoparadioxybenzoësäure: COOH:OH:OH = 1:2:4 (unsymmetrische Metadioxybenzoësäure, β-Resorcylsäure) höchst wahrscheinlich gemacht, welche beim Durchleiten von Luft durch alkalische Resorcinlösung, wie auch die vorhergehende Verbindung nicht entstehen. Dadurch auf ein genaueres Studium der Brasileïne hingeleitet, zeigte es sich, dass, nach Vergleich mit den Analysenresultaten älterer Autoren und Bestätigung der angenommenen Formel, die Reduction in saurer Lösung leukoartige Verbindungen, die in alkalischer, mit Zinkstaub brasilinartige Körper, wenn nicht Brasilin entstehen liess [1]). Es wurde nachgewiesen, dass vier Acetylgruppen (wenn nicht Anlagerung von einem Molekül Essigsäureanhydrid an zwei Moleküle Triacetylbrasileïn bei der Acetylirung mit Essigsäureanhydrid stattfindet) eintreten; bei der Acetylirung des Erdmann-Schulze'schen Brasileïns bei Anwendung von Acetylchlorid aber bildet sich Triacetylbrasileïn, welches mit 2 Molekülen Krystallessigsäure anschiesst, die durch Auskochen mit Wasser entfernt werden.

2. Theoretische Schlüsse.

Dieselben ergeben sich naturgemäss aus den Bromirungs- und Oxydationsproducten, doch sollen dieselben erst noch weiter vervollständigt werden. — Die Arbeit wird fortgesetzt.

Zürich und Wädensweil, Juni 1889.

---

[1]) Namentlich bei dem Erdmann-Schulze'schen Brasileïn ist dies so gut wie sicher.

303. G. Lösekann: Ueber die Bestimmung des Formaldehydes.

(Eingegangen am 17. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Bei der Verarbeitung des Formaldehyds wurden höhere Ausbeuten erhalten, als nach der Titration nach Legler[1]) erwartet werden konnten. Letzterer berechnet nach der Gleichung $6CH_2O + 4H_3N = (CH_2)_6N_4 + 6H_2O$, ohne auf das Hexamethylenamin Rücksicht zu nehmen, wie aus den auf p. 1334 angegebenen Zahlen hervorgeht. Um festzustellen, ob und wieviel Säure durch genannte Base gebunden wird, wurden folgende Versuche angestellt:

0.844 g Hexamethylenamin, welches einige Stunden bei 70° getrocknet war, erforderten, mit Methylorange versetzt, 1. bis zum schwach röthlichen Stich 5.4 ccm, 2. bis deutlich roth 5.9 ccm und 3. bis vollkommen roth 6.1 ccm einer Schwefelsäure, von der 24.9 ccm = 1.228 g reines Natriumcarbonat waren. Unter der Annahme, dass $(CH_2)_6N_4$ einbasisch ist, ist 1 ccm obiger Säure = 0.1303 g Amin.

Hiernach berechnet sich aus 1. 0.7036 g, aus 2. 0.7688 g und aus 3. 0.7948 g $(CH_2)_6N_4$.

Der Rest des Amins wurde $3^1/_2$ Stunden bei 90—96° weiter getrocknet, und nun erforderten 2.195 g desselben 16.7 ccm der Schwefelsäure bis zur völligen Röthung = 2.176 g $(CH_2)_6N_4$.

Der letzte Theil wurde nun noch $^3/_4$ Stunden auf 120° erhitzt, so dass beim Herausnehmen aus dem Trockenschrank das Amin dampfte.

1.820 g gebrauchten 13.95 ccm der Schwefelsäure = 1.817 g $(CH_2)_6N_4$.

Bei Anwendung von Cochenille als Indicator wurden zu 0.695 g 5.4 ccm einer Säure gebraucht, von der 1 ccm 0.12777 g Amin entsprach. Erhalten 0.6899 g.

Ausserdem wurde Hexamethylenamin anderer Darstellung, welches einige Zeit bei 100—110° getrocknet war und dann wochenlang über Schwefelsäure gestanden hatte, titrirt.

Von	0.7467 g	wurden	gefunden	0.7411 g
»	1.1103 »	»	»	1.1116 »
»	1.0615 »	»	»	1.0605 »
»	1.0643 »	»	»	1.0669 »

Aus Obigem erhellt, dass bei der Titration des Formaldehydes nach Legler unter Anwendung von Methylorange oder Cochenille als Indicator das einbasische Hexamethylenamin bei der Berechnung in Rücksicht gezogen werden muss. Wendet man Methylorange an, so muss die Säure bis zum vollkommenen Farbenumschlag, der sehr gut

[1]) Diese Berichte XVI, 1333.

zu erkennen ist, zugesetzt werden. Auf $6CH_2O$ müssen dann nicht $4H_3N$ als verbraucht gerechnet werden, sondern nur 3, da das $1H_3N$ als $(CH_2)_6N_4$ titrirt wird. Hieraus folgt, dass $4CH_2O$ bei der Berechnung $1H_2SO_4$ gleichzusetzen sind.

Seelze, Laboratorium der chem. Fabrik.

---

304. Ludwig Oelkers: Ueber Oxaminsäure.

(Eingegangen am 19. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In der hiesigen medicinischen Klinik sind von den HH. Geheimrath Prof. Ebstein und Dr. Nicolaier seit längerer Zeit Versuche zur künstlichen Erzeugung von Harnsteinen unternommen, die mir im Laufe des vorigen Sommers Gelegenheit gaben einige Beobachtungen über Oxaminsäure zu machen, welche ich mir im Folgenden mitzutheilen erlaube. Bei den erwähnten Versuchen, über die ein vorläufiger Bericht nebst Demonstrationen auf dem letzten Congress für innere Medicin in Wiesbaden erstattet ist und eine ausführlichere Mittheilung demnächst erscheinen wird, wurden verschiedene Substanzen Thieren verfüttert, insbesondere drei stickstoffhaltige Derivate der Oxalsäure: Oxaminsäure, Oxamäthan und Oxamid. Oxamäthan, der Aethylester der Oxaminsäure, veranlasste, Hunden eingegeben, eine stark saure Reaction des Harns, zugleich fanden sich in letzterem geringe Mengen eines Sedimentes, das abfiltrirt und aus viel heissem Wasser umkrystallisirt, sich als das Kalksalz einer stickstoffhaltigen Säure erwies.

Die Kalkbestimmung ergab aus:

I. 0.1992 g Sediment 0.0932 g Calciumsulfat = 13.76 pCt. Calcium.
II. 0.1429 g Sediment 0.0670 g Calciumsulfat = 13.79 pCt. Calcium.

Berechnet für oxaminsauren Kalk

$$\begin{array}{l} CONH_2 \\ \\ \left.\begin{array}{l} COO \\ COO \end{array}\right\rangle Ca + 4H_2O \\ | \\ CONH_2 \end{array}$$

Ca 13.89 pCt.

Zur Abscheidung der freien Säure wurden 0.7 g des Sediments mit concentrirter Salzsäure in der Kälte zersetzt, nach dem Auswaschen des Rückstandes mit kaltem Wasser hinterblieb ein weisses, lockeres Pulver, das sich auf dem Platinblech fast ohne Rückstand verflüchtigte

und bei 209—210° C. unter Zersetzung schmolz. Da der Schmelzpunkt der reinen Oxaminsäure zu 173° angegeben ist, schien eine Verschiedenheit zwischen ihr und der aus dem Harnsedimente gewonnenen Säure zu bestehen, und es wurden daher Versuche angestellt, um die letztere in grösserer Menge zu erhalten.

Dieses gelang leicht dadurch, dass der Harn der mit Oxamäthan gefütterten Thiere mit Chlorcalcium versetzt wurde. Hierbei schied sich in reichlicher Menge ein Kalksalz aus, das nach dem Abfiltriren durch Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle vollkommen rein erhalten werden konnte. Es bildete kleine wohl ausgebildete Krystalle von anscheinend trikliner Form, welche die Analyse als oxaminsauren Kalk erkennen liess.

0.1422 g Calciumsalz gaben 0.0666 g Calciumsulfat = 13.77 pCt. Calcium.

0.2935 g Calciumsalz gaben 25.2 ccm Stickstoff, t = 18°, B = 753 mm = 9.82 pCt. Stickstoff.

0.1562 g Calciumsalz gaben 13.6 ccm Stickstoff, t = 18°, B = 753 mm = 9.96 pCt. Stickstoff.

0.3761 g Calciumsalz gaben 0.2394 g Kohlensäure und 0.1508 g Wasser = 17.36 pCt. Kohlenstoff und 4.45 pCt. Wasserstoff.

0.4184 g Calciumsalz verloren 0.1037 g Wasser (bei 110—160°) = 24.78 pCt. Wasser.

Berechnet für $\begin{array}{l} COO-Ca-COO + 4H_2O \\ \quad\;\; \vert \qquad\quad \vert \\ CONH_2 \quad\; CONH_2 \end{array}$		Gefunden I.	II.	
C	16.67	17.36	—	pCt.
H	4.17	4.45	—	»
N	9.72	9.96	9.82	»
Ca	13.89	13.77	—	»
H_2O	25	24.78	—	»

Zur Darstellung der freien Säure wurde das Kalksalz in Portionen von je 10 g im Mörser mit concentrirter Salzsäure verrieben, die Mischung einige Zeit stehen gelassen, dann Wasser zugesetzt und abfiltrirt. Da die zurückbleibende Säure sich stets noch etwas kalkhaltig erwies, wurde sie durch Erwärmen mit Ammoniumcarbonat in ihr Ammoniaksalz übergeführt und aus der Lösung des letzteren — nach dem Kochen mit Thierkohle und Eindampfen bis zur beginnenden Krystallisation des Ammoniumsalzes — durch concentrirte Salzsäure wieder abgeschieden.

So gereinigt, stellte sie ein vollkommen weisses, lockeres Pulver dar, dessen Schmelzpunkt bei 210° C. — unter Zersetzung — lag und sich auch durch nochmaliges Ueberführen in das Ammoniumsalz und Abscheiden mit Salzsäure nicht änderte.

Die Analyse der reinen Substanz ergab für die Formel der Oxaminsäure gut stimmende Werthe:

0.1058 g Substanz gaben 15.2 ccm Stickstoff, t = 23°, B = 746 mm = 15.89 pCt. Stickstoff.

0.2650 g Substanz gaben 0.258 g Kohlensäure und 0.0904 g Wasser = 26.55 pCt. Kohlenstoff und 3.79 pCt. Wasserstoff.

	Gefunden	Berechnet für $\begin{array}{c}CONH_2\\ \vert\\ COOH\end{array}$
C	26.55	26.97 pCt.
H	3.79	3.37 »
N	15.89	15.73 »

Auch der Aethyläther der Säure — dargestellt durch Erhitzen des Silbersalzes mit Bromäthyl im geschlossenen Rohre — erwies sich dem Schmelzpunkt (114—115° C.) und der Analyse nach identisch mit dem als Ausgangsproduct zur Fütterung benutzten Oxamäthan.

0.1835 g Substanz gaben 19.6 ccm Stickstoff, t = 17° C., B = 757 mm.

	Gefunden	Berechnet für $\begin{array}{c}CONH_2\\ \vert\\ COOC_2H_5\end{array}$
N	12.35	11.97 pCt.

Hieraus folgte, dass sich Oxamäthan im Thierkörper in eine Säure von der Constitution der Oxaminsäure umgewandelt hatte, deren Schmelzpunkt 210° C. jedoch weit höher lag, als bisher für diese Substanz angegeben war (173° C.).

Dieses veranlasste mich zu einem näheren Studium der Oxaminsäure, welches ergab, dass diese Säure bislang entweder nicht rein dargestellt ist oder aber, dass sich bezüglich ihres Schmelzpunktes falsche Angaben in die Literatur eingeschlichen haben.

Die Oxaminsäure wurde 1841 von Balard [1]) gelegentlich seiner Untersuchung über die Einwirkung der Wärme auf saures oxalsaures Ammoniak entdeckt, allein bei ihm findet sich keine Angabe über den Schmelzpunkt derselben. 1861 machte Toussaint [2]) die genannte Säure zum Gegenstand einer ausführlichen Untersuchung und gab für sie den in alle Lehrbücher übergegangenen Schmelzpunkt 173° C. an. Ich habe Oxaminsäure nach der von Toussaint beschriebenen Methode aus Oxamid dargestellt, die erhaltene Säure hatte indess auch den Schmelzpunkt 210° und ist dieser daher an Stelle des bisher angegebenen 173° zu setzen.

---

[1]) Compt. rend. 1841 oder im Auszug Ann. Chem. Pharm. 42, 196.

[2]) Siehe dessen Dissertation, Göttingen 1861 oder Ann. Chem. Pharm. 120, 237.

Zur Darstellung von Oxaminsäure sei noch Folgendes bemerkt.

Die Methode von Balard, Oxaminsäure aus saurem oxalsaurem Ammoniak durch trockene Destillation zu gewinnen, ist der Reinigung der erhaltenen Säure wegen sehr umständlich und liefert wenig befriedigende Ausbeute. Auch die Darstellungsweise nach Toussaint, Oxamid durch Kochen mit Wasser unter Zusatz von Ammoniak in oxaminsaures Ammoniak überzuführen und aus letzterem die freie Säure durch Salzsäure abzuscheiden, ist unbequem. Die Verwandlung des Oxamids in oxaminsaures Ammoniak geht nur bei anhaltendem Kochen und auch dann noch sehr langsam vor sich, ausserdem ist ein fortwährendes Umrühren nöthig, da bei der Schwerlöslichkeit des Oxamids sonst ein heftiges Stossen und Verspritzen der Flüssigkeit eintritt. Sehr einfach gestaltet sich dagegen die Darstellung der Oxaminsäure aus Oxamäthan, auf Grund der schon von Balard [1]) erkannten Thatsache, dass sich eine wässrige zum Sieden erhitzte Oxamäthanlösung durch Ammoniakzusatz leicht in oxaminsaures Ammoniak überführen lässt. Ich habe auf diese Weise in kurzer Zeit sehr grosse Mengen reiner Oxaminsäure darstellen können. Am besten verfährt man hierzu wie folgt. Oxamäthan wird durch Erwärmen in Wasser gelöst, die Lösung zum Sieden erhitzt und unter Umrühren durch fortgesetzten Zusatz von Ammoniak die Reaction schwach alkalisch erhalten. Bleibt diese beim weiteren Kochen alkalisch, so ist die Umwandlung beendet. Bei der Reaction bilden sich stets geringe Mengen Oxamid, welches sich in feinen Krystallnädelchen abscheidet, während es sonst, aus Oxaläther, nur amorph gewonnen wird. Von diesem wird abfiltrirt, das Filtrat stark eingeengt — bis zur beginnenden Krystallisation des oxaminsauren Ammoniaks — noch heiss mit Salzsäure versetzt und in der Kälte stehen gelassen, wobei sich die Oxaminsäure vollkommen rein abscheidet. Aus 10 g Oxamäthan wurden im Durchschnitt 6 g Oxaminsäure und 1 g Oxamid gewonnen. Bei der Darstellung ist besonders auf eine genügende Concentration der oxaminsauren Ammoniaklösung zu achten. Da Oxamäthan bekanntlich aus Oxaläther erhalten wird, würde es vielleicht nicht schwer sein, von diesem aus direct Oxaminsäure darzustellen.

Göttingen, den 16. Juni 1889.

Laboratorium der medicinischen Klinik.

---

[1]) Ann. de chim. et de phys., 3ème S. T. IV, 93.

305. Franz Feist: Zur Kenntniss der Dehydracetsäure.

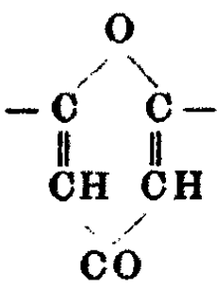
[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 15. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Eine ausführlich angelegte Untersuchung, die äusserer Umstände wegen für einige Monate unterbrochen werden muss, nahm die Dehydracetsäure zum Ausgangspunkt und hat bis jetzt unter anderen einige zusammenhängende Resultate geliefert, die z. Th. bereits jetzt, im Anschluss an die letzte Publication Claisen's [1]), einiges Interesse verdienen dürften.

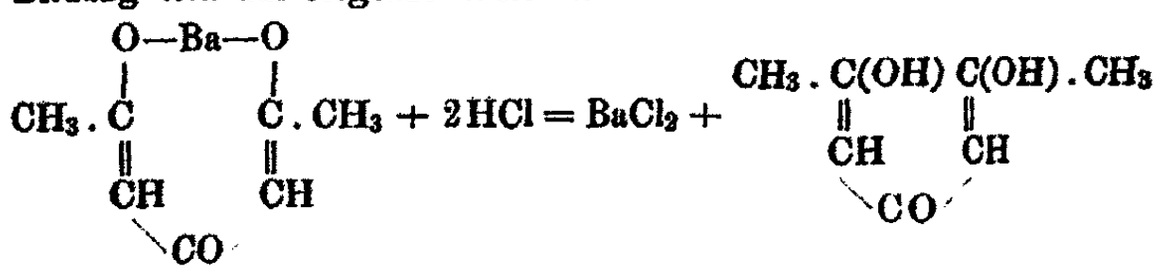
Es gelang, aus Dehydracetsäure durch die Einwirkung von Säuren, am besten der Jodwasserstoffsäure, bei höherer Temperatur eine neutrale Verbindung zu erhalten, die aus Aether in wunderschönen, glänzenden Krystallen vom Schmelzpunkt 132° und dem Siedepunkt 248—249° bei 719 *mm* gewonnen werden kann. Diese, schon bei 80° in langen Nadeln sublimirende, in Wasser ungemein lösliche Verbindung erwies sich als:

Dimethylpyron, $C_7H_8O_2$ =



aus der Dehydracetsäure, $C_8H_8O_4$, durch Kohlensäureabspaltung entstanden. Die Beständigkeit der Dehydracetsäure gegenüber Säuren ist also keine so unbedingte, wie Oppenheim und Precht [2]) angeben.

Beim Kochen der wässerigen Lösung des Dimethylpyrons mit Barytwasser bildet es ein gelbes (Xantho-) Baryumsalz, $C_7H_8O_3Ba + 4H_2O$, welches beim Zersetzen mit Salzsäure aber nicht wieder — oder nur zum geringsten Theil in ungünstigen Fällen — das Pyron zurückliefert, analog der Chelidon- oder Mekonsäure, sondern eine neue in grossen Blättern krystallisirende Verbindung vom Schmelzpunkt 49° erzeugt, deren Analysen zur Formel $C_7H_{10}O_3$ führten. Ich spreche diese Verbindung für das bis jetzt vergeblich gesuchte Diacetylaceton an, dessen Bildung sich auf folgende Weise erklärt:



d. i. = $CH_3.CO.CH_2.CO.CH_2.CO.CH_3$.

[1]) Diese Berichte XXII, 1009.

[2]) Diese Berichte IX, 324.

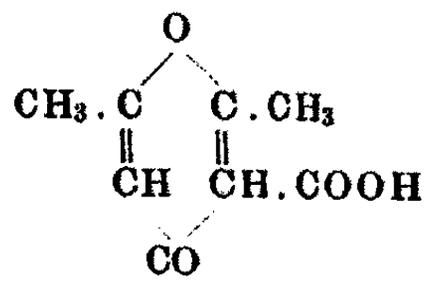
In der Hitze spaltet sich das Triketon glatt in Wasser und Dimethylpyron.

Beim Eindampfen mit wässerigem Ammoniak geht es quantitativ in Lutidon über, dessen Identität mit dem von Haitinger[1]) aus Dehydracetsäure und Ammoniak gewonnenen, durch Aussehen, Schmelz- und Siedepunkt, durch das Pikrat und das Platinsalz u. s. w. nachgewiesen wurde.

Merkwürdigerweise gelang es auf keine Art, das Dimethylpyron selbst mittelst Ammoniak oder essigsaurem Ammon in Lutidon überzuführen, was doch zu erwarten wäre, wenn Dehydracetsäure die Carboxylverbindung dieses Dimethylpyrons darstellte.

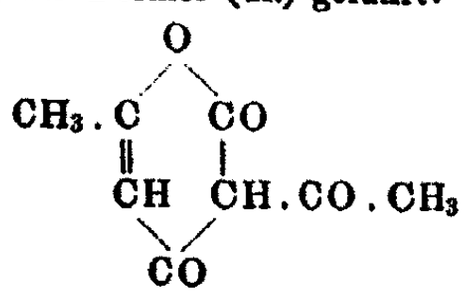
Die Bildung des Pyrons und der von ihm abgeleiteten Körper erklärt sich zwar mit grösserer Leichtigkeit mittelst der Haitingerschen Formel für Dehydracetsäure (I.), mit deren Aufstellung dieser Autor seine Publicationen über Dehydracetsäure vor vier Jahren abschloss:

I.



trotzdem haben mannigfaltige Beobachtungen, die späterer Mittheilung vorbehalten bleiben mögen, mit einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit zur Aufstellung der Formel (II.) geführt:

II.



welche auch den von Ostwald in seiner Abhandlung über die Affinitätsgrössen organischer Säuren präcisirten physikalischen Anforderungen gerechter wird.

Im kommenden Winter sollen die angedeuteten Versuche vervollständigt werden und ich möchte die Bitte stellen, mir das weitere Studium des noch so wenig bekannten Pyrongebietes, mit Hülfe des beschriebenen Dimethylpyrons, und das Studium des Diacetylacetons für jene Zeit zu überlassen.

Zürich, den 1. Juni 1889.

Analytisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

---

[1]) Monatshefte 6, 105.

306. Wilhelm Traube: Ueber einige Derivate der Allophansäure.

[Aus dem Berliner Univ.-Laborat. No. DCCXXXIV.]

(Eingegangen am 21. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Lässt man dampfförmige Cyansäure auf absoluten Aethylalkohol einwirken, so entstehen, wie Liebig und Wöhler zeigten [1]), zwei Verbindungen, Carbaminsäure- und Allophansäureäthyläther, indem sich zu einem Moleküle des Alkohols ein oder zwei Cyansäuremoleküle hinzu addiren.

Der Allophansäureäther entsteht auch direct durch Aufnahme eines Cyansäuremoleküles aus dem Carbaminsäureäther, indem, wie man aus dem Verhalten anderer Amidokörper schliessen kann, dessen Amidogruppe durch die sich anlagernde Cyansäure in die Harnstoffgruppe übergeführt wird.

$$(NH_2)COOC_2H_5 + CONH = (NH_2CONH)COOC_2H_5.$$

Hiernach war die Allophansäure als Harnstoffkohlensäure, Carburaminsäure anzusehen, eine Auffassung, deren Richtigkeit durch die später aufgefundene Synthese des Allophansäureäthers aus Chlorkohlensäureäther und Harnstoff [2]), sowie durch seine Ueberführung beim Erhitzen mit Ammoniak in Biuret [3]) bestätigt wurde.

Liebig und Wöhler stellten ausser dem Aethylallophanat auf analoge Weise, durch Einwirkung von Cyansäure auf Amylalkohol, noch das Amylallophanat dar. Durch Verseifung dieser Aether mit Alkalien oder Barytwasser erhielten sie Salze der Allophansäure.

Der Methyl- [4]), Propyl- [5]), Phenyl- [6]), Eugenol-, Glycol- und Glycerinäther [7]) der Allophansäure wurden später in gleicher Weise aus Cyansäure und den entsprechenden Alkoholen oder Phenolen gewonnen.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. A. W. v. Hofmann habe ich versucht, einige weitere Derivate der Allophansäure darzustellen und bin dabei zu folgenden Resultaten gelangt.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 20, 396 und 59, 291.

[2]) Wilm und Wischin, Ann. Chem. Pharm. 147, 150.

[3]) A. W. Hofmann, diese Berichte IV, 246.

[4]) Richardson, Ann. Chem. Pharm. 24, 138.

[5]) Cahours, Jahresberichte 1878, 834.

[6]) Tuttle, Jahresberichte 1857, 45.

[7]) Baeyer, Ann. Chem. Pharm. 114, 159.

Benzylallophanat.

Benzylalkohol absorbirt ebenso wie die Alkohole der aliphatischen Reihe Cyansäuredampf und bildet unter Aufnahme eines oder zweier Cyansäuremoleküle Benzylurethan oder Benzylallophanat, die sich in Gestalt eines krystallinischen Niederschlages ausscheiden. Getrennt können beide Verbindungen durch Behandeln mit kaltem Alkohol werden, welcher nur das Urethan auflöst.

Der Rückstand besteht dann aus fast reinem Allophanat, welches am besten durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem Wasser vollständig gereinigt wird. Es stellt weisse glänzende Nadeln dar, welche bei 183° unzersetzt schmelzen, höher erhitzt jedoch in Cyansäure und Benzylalkohol zerfallen.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

Ber. für $C_9H_{10}O_3N_2$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	55.67	55.31	—	pCt.
H	5.15	5.44	—	»
N	15.21	—	15.38	»
O	24.74	—	—	»

Das Benzylallophanat ist schwer löslich in Aether, Benzol, sowie kaltem Wasser und Alkohol. In der Siedhitze wird es von Alkohol und Wasser in grösserer Menge aufgenommen. Mit wässrigem Ammoniak im Einschlussrohr auf 100° erhitzt, geht es in Biuret über. Mit Alkalien gekocht zerfällt es in Kohlensäure, Ammoniak und Benzylalkohol.

Digerirt man gleiche Moleküle Benzylallophanat und Benzylalkohol bei ungefähr 110°, so giebt ersteres an diesen ein Molekül Cyansäure ab und es entstehen zwei Moleküle Benzylurethan. Dasselbe, welches von Cannizzaro [1]) bei der Einwirkung von Chlorcyan auf Benzylalkohol erhalten wurde, und welches, wie oben erwähnt, gleichfalls bei der Einwirkung von Cyansäure auf diesen Alkohol entsteht, stellt aus heissem Wasser umkrystallisirt glänzende Blättchen dar, welche bei 86° schmelzen und höher erhitzt sich zersetzen.

Das Benzylurethan in ätherischer Lösung nimmt leicht ein Molekül Cyansäure auf um in Allophanant überzugehen. Mit Isocyansäureäthern vereinigt es sich zu substituirten Allophanaten, von denen das durch Einwirkung von Phenylisocyanat gebildete näher untersucht wurde.

Phenylcyanat verbindet sich schon beim Erhitzen im Reagenzrohre theilweise mit dem Urethan, jedoch geht die Reaction vollständiger unter Druck von Statten. Man erhitzt zu diesem Zweck gleiche

[1]) Diese Berichte III, 517; IV, 412.

Moleküle beider Verbindungen im Einschlussrohr fünf bis sechs Stunden auf 150°. Der Inhalt des Rohres ist dann nach dem Erkalten vollständig erstarrt und besteht aus dem erwarteten Additionsproducte, dem Benzyläther der monophenylirten Allophansäure:

$$NH_2COOC_7H_7 + CONC_6H_5 = (C_6H_5)NH.CO.NHCOOC_7H_7.$$

Die Elementaranalyse der aus Alkohol umkrystallisirten Verbindung lieferte folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{15}O_3N_2H_{14}$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	66.66	66.04	66.61	pCt.
H	5.18	5.50	5.54	»
N	10.37	—	—	»
O	17.77	—	—	»

Der Monophenylallophansäurebenzyläther schmilzt unzersetzt bei 158°; bei höherer Temperatur zersetzt er sich unter Entwicklung von Dämpfen, welche stark nach Phenylcyanat riechen. In kaltem Wasser ist er sehr schwer löslich, etwas leichter in heissem. Von Alkohol und Aether wird er in grösserer Menge aufgenommen.

Allophanylmilchsäureäthyläther.

Um zu untersuchen, ob die Hydroxylgruppe der Oxysäuren in in gleicher Weise auf Cyansäure reagiren werde, wie diejenige der Alkohole, brachte ich Cyansäure mit Milchsäure zusammen, jedoch ohne dass dabei zwischen beiden Verbindungen eine Reaction eintrat. Wendete man aber statt der freien Milchsäure deren Aethyläther an, so ging die Vereinigung mit Cyansäure leicht von Statten. Man verfuhr dabei folgendermaassen:

Etwa 15 g Milchsäureäthyläther wurden mit dem zwei- bis dreifachem Volumen absoluten Aethers verdünnt in eine Weber'sche Kugelröhre gebracht und in diese Flüssigkeit Cyansäuredampf in langsamem Strome eingeleitet. Dieses Einleiten wurde so lange fortgesetzt, als noch Cyansäure von der Flüssigkeit absorbirt wurde. Dann wurde letztere, welche sich von etwas ausgeschiedenem Cyamelid getrübt hatte, in eine fest zu verschliessende Flasche gebracht und sich selbst überlassen. Nach einigen Stunden fingen an sich feine, weisse Krystalle auszuscheiden, deren Menge allmählich zunahm und die, wenn genügend Cyansäure aufgenommen worden war, schliesslich die ganze Flüssigkeit erfüllten. Der Inhalt der Flasche wurde dann auf ein Saugfilter gebracht, um die Flüssigkeit von der ausgeschiedenen Substanz zu trennen. Erstere enthielt gewöhnlich noch Cyansäure und liess bei längerem Stehen weitere Mengen des Niederschlages fallen; wenn nicht konnte sie zu einem neuen Versuche benutzt und abermals mit Cyansäure gesättigt werden.

Die auf dem Filter befindlichen Krystalle wurden mit Aether gewaschen, aus Wasser umkrystallisirt, bei 100° getrocknet und

sodann der Analyse unterworfen, wobei sich folgende Zahlen ergaben, welche sie als ein Additionsproduct von zwei Cyansäuremolekülen mit einem Moleküle des Milchsäureäthers erkennen liessen:

$$2CONH + C_5H_{10}O_3 = C_7H_{12}O_5N_2.$$

	Ber. für $C_7H_{10}O_5N_2$	Gefunden I.	II.	III.	
C	41.17	40.27	40.96	—	pCt.
H	5.87	6.32	6.14	—	»
N	13.72	—	—	13.31	»
O	39.21	—	—	—	»

Die neue Verbindung schmilzt unzersetzt bei 170°, darüber hinaus erhitzt, zersetzt sie sich unter Entwicklung von Cyansäuredämpfen, während Milchsäureäther zurückbleibt. Sie ist leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol und scheidet sich beim Erkalten dieser Lösungsmittel in feinen, farblosen, nadelförmigen Krystallen wieder aus. In Aether und Benzol ist sie fast unlöslich. Mit wässrigem Alkali gekocht zerfällt sie in Kohlensäure, Ammoniak und Milchsäureäther, der sich seinerseits weiter in Alkohol und Milchsäure zersetzt. Mit Ammoniak behandelt liefert die Verbindung Biuret.

Aus dieser Ueberführung in Biuret geht hervor, dass sich die beiden Cyansäuremoleküle in der für die Allophansäureäther bewiesenen eigenthümlichen Verkettung an die Hydroxylgruppe des Milchsäureäthers angelagert haben, dass also die Constitution der neuen Verbindung derjenigen der Allophansäureäther analog ist, nämlich folgende:

$$NH_2 . CO . NH . COOCH(CH_3)COOC_2H_5.$$

Allophanylmilchsäure.

Um die Aethylgruppe abzuspalten und zu einer freien Säure zu gelangen, wurde die Verbindung mit Salzsäure behandelt. Es genügt dazu Erhitzen der Verbindung mit concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade, und man erhält nach dem Verjagen des überschüssigen Chlorwasserstoffs die erwartete Verbindung fast rein und in nahezu quantitativer Ausbeute. Zur vollständigen Reinigung wurde sie nochmals aus Wasser umkrystallisirt, bei 100° getrocknet und dann der Analyse unterworfen, die folgende, auf die zum obigen Aether zugehörige Säure stimmende Zahlen lieferte:

$$C_7H_{12}O_5N_2 + HCl = C_5H_8O_5N_2 + C_2H_5Cl.$$

	Ber. für $C_5H_8O_5N_2$	Gefunden I.	II.	
C	34.09	34.50	—	pCt.
H	4.54	4.76	—	»
N	15.73	—	16.04	»
O	45.64	—	—	»

Infolge ihrer Entstehung aus $NH_2CO.NH.COOC(CH_3)HCOO.C_2H_5$ durch Abspaltung der Aethylgruppe und Ersetzung derselben durch ein Wasserstoffatom ist die Constitution der analysirten Verbindung:

$$NH_2.CO.NH.COOC(CH_3)HCOOH.$$

Man kann dieselbe in zweierlei Weise auffassen, nämlich einerseits als Milchsäure, in der das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe durch den Allophansäurerest vertreten ist:

$$CH_3.CH_2O(C_2O_2N_2H_3).COOH$$

oder als Allophansäure, deren Carboxylwasserstoffatom durch Propionsäure substituirt ist:

$$NH_2.CO.NH.COO(C_3H_4O_2).$$

Im ersten Falle müsste man sie Allophanylmilchsäure, im anderen Falle, gemäss der Bezeichnung der Allophansäure als Carburaminsäure, Carburamidopropionsäure nennen.

Die Allophanylmilchsäure ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, jedoch bedeutend leichter als ihr vorhin beschriebener Aethyläther. In der Siedhitze wird sie von Wasser und Alkohol in sehr grosser Menge aufgenommen. In Aether und Benzol ist sie nahezu unlöslich. Krystallisirt stellt sie mikroskopisch feine, farblose Nädelchen dar, welche sauren Geschmack besitzen. Sie schmilzt bei 190° zu einer klaren Flüssigkeit; sobald sie jedoch durch die ganze Masse geschmolzen ist, beginnt eine stürmische Gasentwicklung. Das entwickelte Gas ist Cyansäure, und es bleibt schliesslich reine Milchsäure als unkrystallisirbarer Syrup zurück.

Die Alkalisalze der Allophanylmilchsäure werden durch Neutralisation der freien Säure mit kohlensauren Alkalien gewonnen. Sie sind in Wasser sehr leicht löslich und bleiben nach dem Verdunsten des Wassers als harte, glasige Krusten zurück.

Silbersalz.

Das Silbersalz entsteht auf Zusatz von Silbernitrat zu einer Lösung des Ammoniaksalzes als weisser pulveriger Niederschlag, der sich beim Kochen mit Wasser zersetzt.

Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Salzes ergab folgende Zahlen:

Ber. für $C_5H_7N_2O_5Ag$		Gefunden
Ag	38.16	37.89 pCt.

Bleisalz.

Das Bleisalz fällt als krystallinischer Niederschlag auf Zusatz von Bleinitratlösung zu einer Lösung eines Salzes der Carburamidopropionsäure nieder. Die Analyse des Salzes ergab einen Bleigehalt von 37.09 pCt., während die Theorie 37.16 pCt. verlangt.

Amyläther.

Die Aether der Allophanylmilchsäure entstehen durch directe Vereinigung von Milchsäureäthern mit Cyansäure, man kann sie aber auch aus der freien Säure durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoholische Lösung derselben gewinnen.

Der auf letzterem Wege dargestellte Amyläther schmilzt bei 131°, bei höherer Temperatur zersetzt er sich. Von Alkohol und Aether wird er leicht gelöst, von Wasser selbst in der Siedehitze nur wenig.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

Ber. für $C_{10}H_{16}N_2O_5$		Gefunden
N	11.47	11.52 pCt.

Allophanylglykolsäureäther, Allophanylglykolsäure.

Auf analoge Weise, wie den Allophanylmilchsäureäther, erhält man durch Einleiten von Cyansäuredampf in Glykolsäureäther den Allophanylglykolsäureäther:

$$2CONH + C_4H_8O_3 = NH_2 . CO . NH . COO . CH_2COOC_2H_5 .$$

Derselbe schmilzt unzersetzt bei 144°, bei höherem Erhitzen zersetzt er sich in seine Componenten. In Aether und Benzol ist er nur wenig löslich, ebenso in kaltem Wasser und Alkohol. In der Siedehitze wird er von den beiden letztgenannten Lösungsmitteln in grösserer Menge aufgenommen und fällt beim Erkalten wieder aus, und zwar entweder in der Form glänzender Blättchen oder langer, nadelförmiger Krystalle. Mit Alkalien gekocht zerfällt er in Ammoniak, Kohlensäure, Alkohol und Glykolsäure [1]).

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

	Berechnet für $C_7H_{10}O_5N_2$	Gefunden I.	II.	
C	37.89	38.36	—	pCt.
H	5.26	5.91	—	»
N	14.73	—	14.90	»
O	42.10	—	—	»

Durch Salzsäure wird der Allophanylglykolsäureäther leicht verseift, und man erhält die freie Allophanylglykolsäure als eine farblose, krystallinische, in Aether und Benzol wenig, in Wasser und Alkohol leichter lösliche Substanz:

$$C_6H_{10}O_5NH_2 + HCl = C_4H_6O_5N_2 + C_2H_5Cl.$$

Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 192°; sie entwickelt dabei stürmisch Cyansäure, während Glykolsäure zurückbleibt.

---

[1]) Der Allophanylglykolsäureäther ist isomer mit der von Saytzeff aus wässerigem Alkohol, Kaliumcyanat und Chloressigsäureäther dargestellten Oxäthylglykolylallophansäure. Ann. Chem. Pharm 135, 229.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_4H_6O_5N_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	29.62	30.02	—	pCt.
H	3.70	3.93	—	»
N	17.28	—	17.74	»
O	49.44	—	—	»

Die Alkalisalze der Allophanylglykolsäure sind sehr leicht löslich in Wasser und deshalb schwer krystallisirt zu erhalten.

Silbersalz.

Das Silbersalz fällt als krystallinischer Niederschlag beim Versetzen der Lösung des Ammoniaksalzes mit Silbernitrat aus.

Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_4H_5O_5N_2Ag$	Gefunden
Ag	40.15	40.09 pCt.

Kupfersalz.

Das Kupfersalz ist ein hellgrünes Pulver, welches in kaltem wie heissem Wasser sehr wenig löslich ist. Der Kupfergehalt berechnet sich zu 16.38 pCt., die Analyse ergab 15.90 pCt.

Allophanylweinsäurediäthyläther.

Weiterhin habe ich Cyansäure auf Oxyisobuttersäureäther und den Triäthyläther der Citronensäure einwirken lassen, ohne jedoch ein Cyansäureadditionsproduct erhalten zu können. Es liegt dies vielleicht daran, dass die Oxygruppe, die in den genannten beiden Säuren an einem tertiären Kohlenstoffatom haftet, in dieser Stellung nicht im Stande ist, Cyansäuremoleküle zu binden. Ebensowenig gelang es, aromatische Oxysäuren wie Salicylsäure mit Cyansäure in Reaction zu bringen.

Dagegen liefert Weinsäurediäthyläther, der Einwirkung dampfförmiger Cyansäure ausgesetzt, leicht ein Additionsproduct, indem sich zu einem Moleküle des Aethers zwei Cyansäuremoleküle hinzuaddiren:

$$2CONH + C_8O_6H_{14} = C_{10}O_8N_2H_{16}.$$

Hierbei werden die beiden Cyansäuremoleküle von einer Hydroxylgruppe gebunden, wie aus der Ueberführung der neuen Verbindung durch Ammoniak in Biuret hervorgeht; dieselbe ist also als Allophanylweinsäurediäthyläther anzusehen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_8N_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	41.09	41.57	—	pCt.
H	5.47	5.77	—	»
N	9.58	—	10.09	»
O	43.83	—	—	»

Die Verbindung schmilzt unzersetzt bei 188°, bei höherer Temperatur tritt Zersetzung ein. In heissem Wasser und Alkohol löst sie sich auf, fällt aber beim Erkalten krystallinisch wieder aus. In Aether und Benzol ist sie nur wenig löslich.

Der Allophanylweinsäureäther wird von Salzsäure leicht verseift. Die freie Säure hinterbleibt jedoch als ein im Wasser und Alkohol sehr leicht löslicher, in Aether unlöslicher Syrup, welcher nicht krystallisirt erhalten werden konnte.

Neutralisirt man diesen Syrup mit Ammoniak und versetzt mit Silbernitrat, so fällt das Silbersalz der Allophanylweinsäure als schwerer weisser Niederschlag aus, der bei der Analyse einen Procentgehalt von 45.83 pCt. Silber ergab, während die Theorie einen solchen von 45.56 pCt. verlangt.

Resorcinallophanat.

Zum Schlusse sei noch erwähnt, dass durch Einwirkung von Cyansäure auf eine ätherische Resorcinlösung ein Resorcinallophanat erhalten wurde:

$$2CONH + C_6H_6O_2 = C_8H_8O_4N_2.$$

Dasselbe ist wie alle Allophanate schwer löslich in Aether, kaltem Alkohol und Wasser, leichter in heissem Wasser oder Alkohol. In der Hitze ist es nicht beständig; es zerfällt unter theilweisem Schmelzen bei 120°. Mit Alkalien gekocht liefert es Resorcin, Ammoniak und Kohlensäure.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

Ber. für $C_8H_8O_4N_2$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	48.97	49.06	—	pCt.
H	4.08	4.54	—	»
N	14.28	—	14.52	»
O	32.77	—		»

307. Oscar Jacobsen: Ueber die Umlagerung des symmetrischen Brompseudocumols durch Schwefelsäure.

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

(Eingegangen am 22. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Aus dem festen, symmetrischen Monobrompseudocumol kann, wie ich bereits mittheilte[1]), durch Behandlung mit kalter, schwach rauchender Schwefelsäure die isomere, flüssige, benachbarte Verbindung gewonnen werden.

Nach der zunächst sich aufdrängenden Annahme, dass dieser Vorgang der Bildung des Prehnitols aus Durol[2]) analog verlaufe, hätten neben dem benachbarten Brompseudocumol, Pseudocumolsulfonsäure und Tribrompseudocumol entstehen müssen. Diese Verbindungen vermochte ich indess bisher nicht nachzuweisen und stellte deshalb eine nähere Untersuchung des eigenartigen Vorgangs in Aussicht. Ueber die Resultate dieser nunmehr abgeschlossenen Untersuchung soll hier berichtet werden.

Aeusserst sorgfältig gereinigtes symmetrisches Brompseudocumol (450 g, Schmelzpunkt 73°, Siedepunkt 237—238°) wurde in fein zerriebenem Zustande mit so viel kalter, schwach rauchender Schwefelsäure (2300 g) geschüttelt, dass nach einigen Stunden fast alles gelöst war, worauf das Ganze bei Zimmertemperatur (20—25°) sich selbst überlassen blieb. Die Lösung, aus welcher anfangs durch Wasser nur unverändertes festes Brompseudocumol abgeschieden wurde, begann bald, sich dunkelroth zu färben und einen schwachen Geruch nach schwefliger Säure zu zeigen.

Nach 14 Tagen entstand beim Eintragen einer Probe in Wasser noch ein erheblicher, wesentlich aus festem Brompseudocumol bestehender Niederschlag, die wässrige Lösung enthielt aber bereits in grosser Menge bromirte Sulfonsäuren. (Letztere lieferten beim Erhitzen mit Salzsäure auf 180° nicht das feste, symmetrische, sondern ganz ausschliesslich das flüssige benachbarte Brompseudocumol.)

Als nach vierwöchentlicher Einwirkung wieder eine Probe in viel Wasser eingetragen wurde, schied sich nur eine sehr geringe Menge einer grauweissen, schlammigen Masse aus, welche keine Spur von unverändertem Brompseudocumol mehr enthielt.

Die ganze Flüssigkeit wurde nun vorsichtig mit soviel Eiswasser versetzt, dass die entstandenen Sulfonsäuren möglichst vollständig herauskrystallisirten und zusammen mit der geringfügigen Menge der ganz unlöslichen schlammigen Masse durch Absaugen von der verdünnten Schwefelsäure getrennt werden konnten.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 2821.

[2]) Diese Berichte XIX, 1209; XX, 902.

Zu untersuchen waren nunmehr:

1. Die abgesogene, verdünnte Schwefelsäure, und zwar namentlich auf eine Beimengung bromfreier Pseudocumolsulfonsäuren,

2. die sehr geringe Menge des möglicherweise Tribrompseudocumol enthaltenden unlöslichen Schlammes, welcher beim Auflösen der ausgesogenen Sulfonsäuren in Wasser zurückblieb, und

3. diese Sulfonsäuren selber, aus welchen nach meinen bisherigen Erfahrungen das benachbarte Brompseudocumol erhalten werden musste.

1. Von der abgesogenen und weiter verdünnten Schwefelsäure wurde ein grosser Theil mit reinstem kohlensaurem Baryum in Siedhitze gesättigt. Die genaue Untersuchung des Filtrats ergab, dass nur geringe Spuren sulfonsaurer Baryumsalze in Lösung gegangen waren, dass diese, soweit erkennbar, identisch waren mit denjenigen der krystallinisch ausgeschiedenen bromirten Sulfonsäuren, und dass sie jedenfalls keine Beimengung der viel leichter löslichen Baryumsalze von bromfreien Pseudocumolsulfonsäuren enthielten.

2. Der unlösliche, grauweisse Schlamm wurde möglichst getrocknet und zunächst mit viel Alkohol ausgekocht. Der Alkohol nahm durchaus kein unverändertes Brompseudocumol mehr auf, sondern ausser etwas brauner, harziger Masse nur eine sehr geringe Menge eines sehr schwer löslichen, gelblichen Körpers, der über 200° schmolz. Letzterer und der ganze vom Alkohol nicht gelöste Rückstand wurden aus heissem Toluol, worin sie sich sehr leicht lösten, krystallisirt. Der so erhaltene braune, undeutlich krystallinische Brei hinterliess auf porösem Thon eine hellbraune Masse, deren Gesammtmenge kaum 7 g betrug. Durch Umkrystallisiren aus heissem, alkoholhaltigem Toluol wurde diese Masse etwas heller und deutlicher krystallinisch, ohne sich aber auf diesem Wege ganz reinigen zu lassen. Sie wurde deshalb trotz der unvermeidlichen theilweisen Zersetzung im Vacuum destillirt, die destillirte, fast farblose Masse mit Alkohol gewaschen und aus wenig Toluol krystallisirt. Die Krystallmasse liess nun deutlich zwei Gemengtheile erkennen, von denen der eine sich in harten, derben, ziemlich grossen und wohlausgebildeten Krystallen ausschied, während der zweite, in Toluol leichter lösliche, längere, dünne Prismen bildete. Den letzteren Gemengtheil konnte ich aus der Mutterlauge einigermaassen rein gewinnen. Sein anfänglich bei etwa 200° liegender Schmelzpunkt liess sich durch Umkrystallisiren bis über 220° erhöhen. Eine Brombestimmung (64.8 pCt. Brom statt 67.2 pCt.) und namentlich die Vergleichung der Krystallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln liessen keinen Zweifel darüber, dass der Körper aus noch nicht völlig reinem Tribrompseudocumol bestand.

Die andere, in derberen Krystallen auftretende Verbindung war ebenfalls bromhaltig und schwefelfrei. Eine vollständige mechanische

Sonderung war bei der geringen Menge nicht möglich. Anscheinend ziemlich homogene Krystalle schmolzen wechselnd zwischen 215 und 235°. Eine trotzdem ausgeführte Analyse führte zu Zahlen, welche einigermaassen auf die Formel $C_{18}H_{19}Br_3$ passen würden.

Die sehr geringe Menge, in welcher diese beiden bromhaltigen Derivate entstehen, lässt sie nur als Producte einer Nebenreaction betrachten, d. h. ihre Bildung wird jedenfalls nicht in derselben Gleichung ihren Ausdruck finden können, durch welche die angenähert quantitative Umwandlung des symmetrischen in das benachbarte Brompseudocumol auszudrücken ist.

3. Die verdünnte Lösung der festen Sulfonsäuren wurde mit soviel kohlensaurem Baryum versetzt, wie zur Entfernung der noch anhängenden Schwefelsäure erforderlich war, das Filtrat mit kohlensaurem Natrium neutralisirt, zur Krystallisation verdampft und das gesammte Natriumsalz zunächst durch heisse Fällung mit Chlorcalcium in schwer lösliches Calciumsalz übergeführt. Dieses Calciumsalz diente zur Darstellung der übrigen Salze.

Seine Menge betrug, ohne dass kleine Verluste ängstlich vermieden worden wären, reichlich 500 g.

In der vom Calciumsalz getrennten Flüssigkeit waren irgend welche leichter lösliche sulfonsaure Calciumsalze nicht vorhanden.

Bei der Spaltung durch Salzsäure lieferte das rohe Calciumsalz ausschliesslich ein flüssiges Brompseudocumol, welches durch die genaue Untersuchung seiner früher von mir beschriebenen Derivate als das benachbarte, und zwar als ohne weiteres völlig rein erkannt wurde.

Es waren also keine anderen Sulfonsäuren entstanden, als solche, welche sich von dem benachbarten Brompseudocumol ableiten. Ob von diesen Sulfonsäuren nur eine gebildet war, oder ob ein Gemenge von beiden vorlag, blieb noch zu entscheiden.

Die systematische fractionirte Krystallisation des Calcium-, dann des Natrium- und Kaliumsalzes liess anfangs nur vermuthen, aber nicht mit Sicherheit erkennen, dass zwei verschiedene Sulfonsäuren vorhanden seien. Wahrscheinlich gemacht wurde dies weiter dadurch, dass das aus dem rohen Natriumsalz gewonnene Sulfamid nicht auf einen ganz constanten Schmelzpunkt gebracht werden konnte. Zu dem sicheren Nachweis zweier verschiedener Brompseudocumolsulfonsäuren führte endlich die Entbromung des Natriumsalzgemenges mittelst Zinkstaub und Ammoniak. Die bromfreien Sulfonsäuren lieferten zwei äusserst leicht zu unterscheidende und zu trennende Amide, nämlich das bei 181° schmelzende von der Constitution $C_6H_2(\overset{1,3,4}{C}H_3)_3 . \overset{6}{S}O_2NH_2$ und das bei 172° schmelzende, welchem die Formel $C_6H_2(\overset{1,3,4}{C}H_3)_3 . \overset{5}{S}O_2NH_2$ zukommt.

Danach mussten aus dem symmetrischen Brompseudocumol die beiden Brompseudocumolsulfonsäuren $C_6H(\overset{1,3,4}{C}H_3)_3\overset{2}{B}r.\overset{6}{S}O_3H$ und $C_6H(\overset{1,3,4}{C}H_3)_3\overset{2}{B}r.\overset{5}{S}O_3H$ entstanden sein.

Durch oft wiederholte fractionirte Krystallisation des Calciumsalzes, dann des Natriumsalzes und schliessliches Reinigen der einzelnen Natriumsalze durch Krystallisiren aus sehr grossen Mengen heissen Alkohols gelang es in der That, die Salze der beiden Brompseudocumolsulfonsäuren in reinem Zustande zu gewinnen.

Die sich entsprechenden Salze der beiden Säuren sind einander grösstentheils so ähnlich, dass es schwer ist, die bei ihrer Krystallisation allerdings bemerkbaren kleinen Verschiedenheiten in der Beschreibung hervortreten zu lassen. Die Reinheit oder Unreinheit der einzelnen Salzfractionen musste auf dem sicheren aber mühsamen Wege der jedesmaligen Entbromung und Darstellung der bromfreien Sulfamide festgestellt werden.

Hierbei gaben die schliesslich getrennten Fractionen die folgenden Resultate:

Die zuerst krystallisirenden Antheile des Natriumsalzes lieferten nach der Entbromung ausschliesslich das bei 181° schmelzende Sulfamid $C_6H_2(\overset{1,3,4}{C}H_3)_3.\overset{6}{S}O_2NH_2$.

Ebenso ausschliesslich wurde das bei 172° schmelzende Pseudocumolsulfamid $C_6H_2(\overset{1,3,4}{C}H_3)_3.\overset{5}{S}O_2NH_2$ aus den gereinigten letzten Krystallisationen des Natriumsalzes gewonnen.

Die zahlreichen Zwischenfractionen lieferten Gemenge dieser beiden leicht trennbaren Sulfamide.

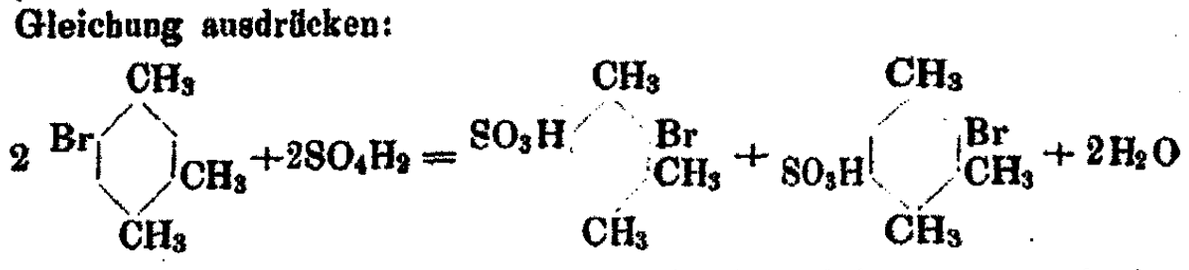
Aus dem zuerst wie aus dem zuletzt krystallisirenden, reinen Natriumsalz, ebenso aus jeder der zahlreichen bei ihrer Trennung erhaltenen gemengten Zwischenfractionen wurde durch Erhitzen mit Salzsäure auf 180—190° nur völlig reines benachbartes Brompseudocumol abgespalten.

Hiernach wird also das feste, symmetrische Brompseudocumol durch kalte, schwach rauchende Schwefelsäure in die beiden Sulfonsäuren des benachbarten Brompseudocumols übergeführt.

Soweit sich nach dem Augenschein beurtheilen lässt, entstehen die beiden Sulfonsäuren in ungefähr gleich grosser Menge.

Die Umlagerung ist eine vollständige und liefert, abgesehen von einer Nebenreaction, welche zur Bildung sehr kleiner Mengen von Tribrompseudocumol und einem zweiten, ihm ähnlichen Bromderivat, von schwefliger Säure und färbenden, harzigen Substanzen führt, eine hinter der Menge der angewandten symmetrischen Verbindung nicht weit zurückbleibende Ausbeute an benachbartem Brompseudocumol.

Die Einwirkung der Schwefelsäure auf das symmetrische Brompseudocumol lässt sich danach im Wesentlichen durch folgende Gleichung ausdrücken:



Vergleicht man den Vorgang mit den übrigen von mir beobachteten Umsetzungen, bei welchen ebenfalls aus symmetrischen Tetraderivaten des Benzols durch Behandlung mit Schwefelsäure die entsprechenden benachbarten entstehen, so erkennt man, dass, abgesehen von der Aehnlichkeit der Producte, die Umlagerung des symmetrischen Brompseudocumols eben so wenig der Bildung von Prehnitol aus Durol analog verläuft, wie die Entstehung des benachbarten Dibrommetaxylols aus dem symmetrischen [1]). Weitere Untersuchungen werden es vermuthlich trotzdem ermöglichen, diese und ähnliche Reactionen unter einem gemeinsamen Gesichtspunkte zusammenzufassen.

Für heute habe ich nur noch die Derivate der beiden *v*-Brompseudocumolsulfonsäuren zu beschreiben, welche für die Zwecke der vorstehenden Untersuchung dargestellt wurden.

Derivate der Brompseudocumolsulfonsäure,

$$C_6H(\overset{1.3.4}{CH_3})_3\overset{2}{Br}.\overset{6}{SO_3}H.$$

Diese Sulfonsäure habe ich bereits früher durch Behandlung des fertigen benachbarten Brompseudocumols mit Schwefelsäure dargestellt [2]).

Das Natriumsalz, $C_9H_{10}Br.SO_3Na + H_2O$, ist in heissem Wasser leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich. Aus verdünnter wässriger Lösung krystallisirt es beim Erkalten sehr gut in viereckigen oder länglichen sechseckigen Blättchen, aus concentrirterer in kleinen, flachen Prismen oder Nadeln.

In Alkohol und in selbst sehr verdünnter Natronlauge ist es sehr wenig löslich.

Das Kaliumsalz, $C_9H_{10}Br.SO_3K + H_2O$, krystallisirt sehr gut in rhombischen oder sechseckigen Blättern oder Tafeln. Es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, sehr schwer in verdünnter Kalilauge.

Ammoniaksalz, $C_9H_{10}Br.SO_3NH_4$. Wasserfreie, kleine sechseckige Blätter oder Tafeln, in kaltem Wasser nur mässig leicht löslich.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 2828.

[2]) Diese Berichte XXI, 2821.

Calciumsalz, $(C_9H_{10}Br.SO_3)_2Ca + 3H_2O$. Sehr wenig löslich in kaltem, reichlicher in heissem Wasser. Es krystallisirt beim Erkalten in zarten, langen, flachen Prismen.

Baryumsalz, $(C_9H_{10}Br.SO_3)_2Ba$. Selbst in siedendem Wasser sehr schwer löslicher, schuppig krystallinischer Niederschlag. Krystallisirt aus sehr viel heissem Wasser in baumförmig verzweigten Gruppen kleiner Nadeln oder Prismen. Das Salz enthält nicht $1H_2O$, wie ich früher angab [1]), sondern ist in ganz lufttrockenem Zustande wasserfrei.

Magnesiumsalz, $(C_9H_{10}Br.SO_3)_2Mg + 2H_2O$. In kaltem Wasser schwer, aber immerhin leichter als das Calciumsalz löslich. Scheidet sich beim Erkalten der mit schwefelsaurem Magnesium versetzten Natriumsalzlösung in rhombischen oder sechseckigen Blättern oder Täfelchen aus.

Das Amid, $C_6H(\overset{1,5,4}{C}H_3)_3\overset{2}{B}r.\overset{6}{S}O_2NH_2$ [1]), ist ziemlich schwer löslich in kaltem, sehr leicht in heissem Alkohol, sehr wenig in Wasser, aber leicht in verdünnter Natronlauge. Es krystallisirt aus Alkohol sehr gut in langen, spiessigen Nadeln. Schmelzpunkt 185°.

Derivate der Brompseudocumolsulfonsäure

$$C_6H(\overset{1,5,4}{C}H_3)_3\overset{2}{B}r.\overset{5}{S}O_3H.$$

Die Salze dieser Säure sind denen der vorigen ausserordentlich ähnlich. In Wasser sind sie meistens etwas leichter löslich. Von denjenigen, welche ich untersuchte, ist das Magnesiumsalz das einzige, welches einen anderen Krystallwassergehalt besitzt, als das Salz der ersten Sulfonsäure, und welches sich von diesem im Aeussern augenfällig unterscheidet.

Das Natriumsalz, $C_9H_{10}Br.SO_3Na + H_2O$, ist sowohl in Wasser, wie in Alkohol etwas leichter löslich, als das sonst sehr ähnliche Salz der vorigen Säure. Aus Wasser krystallisirt es weniger gut, aus Alkohol besser, als das letztere, und zwar aus heissem Alkohol in grösseren, dünnen, flachen Prismen, aus heissem Wasser als eine aus sehr kleinen, flachen Prismen bestehende Masse.

Kaliumsalz, $C_9H_{10}Br.SO_3K + H_2O$. Dünne, rhombische Blättchen, in kaltem Wasser nur mässig leicht, in verdünnter Kalilauge sehr schwer löslich.

Ammoniaksalz, $C_9H_{10}Br.SO_3.NH_4$. Kleine rhombische oder sechseckige Blätter, in kaltem Wasser nur mässig leicht löslich.

Das Calciumsalz, $(C_9H_{10}Br.SO_3)_2Ca + 3H_2O$, wird von kaltem Wasser nur sehr wenig, von heissem etwas reichlicher, als das Salz

---

[1]) loc. cit.

der vorigen Säure gelöst. Es krystallisirt beim Erkalten sehr gut in langen, dünnen, wohlausgebildeten Prismen.

Baryumsalz, $(C_9H_{10}Br.SO_3)_2Ba$. Sehr schwer löslich, aber in siedendem Wasser doch etwas reichlicher, als das Salz der ersten Sulfonsäure. Aus sehr viel heissem Wasser krystallisirt es, abweichend von letzterem Salz, in kleinen, derben rhombischen Tafeln.

Magnesiumsalz, $(C_9H_{10}Br.SO_3)_2Mg + 4H_2O$. Schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser. Die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer aus sehr langen, haarfeinen Nadeln bestehenden, weichen, seideglänzenden Krystallmasse.

Das Amid, $C_6H(\overset{1,3,4}{C}H_3)_3\overset{2}{B}r.\overset{5}{S}O_2NH_2$, ist dem der vorigen Sulfonsäure in Krystallform und Löslichkeitsverhältnissen äusserst ähnlich, schmilzt aber erst bei 194.5°.

---

308. Camillo Kürzel: Ueber das Verhalten des symmetrischen Jodpseudocumols gegen Schwefelsäure.

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

(Eingegangen am 22. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die oben mitgetheilte Untersuchung legte es nahe, an Stelle des symmetrischen Brompseudocumols auch die entsprechende Jodverbindung mit Schwefelsäure zu behandeln und zu ermitteln, ob die Natur des substituirenden Halogens auf den Verlauf der Reaction einen wesentlichen Einfluss übe.

Das Jodpseudocumol, $C_6H_2(\overset{1,3,4}{C}H_3)_3\overset{6}{J}$, wurde aus dem Pseudocumidin durch Diazotiren und Behandeln der schwefelsauren Lösung mit Jodkalium dargestellt. Es krystallisirte aus Alkohol in farblosen, glänzenden Schuppen, schmolz, den Angaben von Wallach und Heusler[1]) entsprechend, bei 37° und siedete nahe über 250°.

Schüttelt man dieses Jodpseudocumol anhaltend mit gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure, so verflüssigt es sich, schwimmt zunächst ölartig auf der Säure, wird dann aber allmählich vollständig von derselben gelöst. Lässt man diese Lösung längere Zeit stehen, so tritt deutlicher Geruch nach schwefliger Säure auf, die Schwefelsäure färbt sich dunkel und unter derselben scheidet sich eine halbflüssige Masse ab. Trennt man diese, sobald ihre Menge nicht mehr sichtlich zu-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 243, 233.

nimmt, von der Schwefelsäure, wäscht sie mit Wasser, darauf mit etwas thioschwefelsaurem Natrium und destillirt sie im Vacuum, so resultirt ein farbloses Oel, welches beim Erkalten grösstentheils zu grossen, derben Krystallen erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhält man farblose, derbe, rhombische Tafeln, die bei 73° schmelzen. Die Verbindung ist ein Dijodpseudocumol. (Gefunden: 67.99 pCt. Jod, statt 68.28 pCt.) Sie lässt sich nur im luftverdünnten Raum ohne Jodabscheidung destilliren.

Das von diesem Dijodderivat getrennte farblose Oel scheidet bei längerem Stehen noch weitere Antheile derselben Verbindung ab, ein Theil aber bleibt bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und erstarrt erst unter 0°. Die Vermuthung, dass dieses Oel ein Monojodpseudocumol sei, bestätigte sich nicht. Als es durch Abkühlen möglichst von der festen Verbindung befreit wurde, blieb der Jodgehalt der eines Dijodpseudocumols. (Gefunden: 68.18 pCt.) Danach muss man annehmen, dass ausser dem bei 73° schmelzenden Dijodpseudocumol ein erst unter 0° erstarrendes Isomeres in übrigens wesentlich geringerer Menge entstanden war.

Die von den rohen Dijodpseudocumolen abgegossene concentrirte Schwefelsäure wurde vorsichtig mit der zur Abscheidung der entstandenen Sulfonsäuren geeigneten Menge von Eisstückchen versetzt, der Krystallbrei ausgesogen, in Wasser gelöst und heiss mit kohlensaurem Baryum gesättigt.

Es resultirte ein leicht lösliches jodfreies und ein sehr schwer lösliches jodhaltiges sulfonsaures Baryumsalz. Das erstere erwies sich als dasjenige der gewöhnlichen, symmetrischen Pseudocumolsulfonsäure, das letztere als das einer Monojodpseudocumolsulfonsäure.

Das jodpseudocumolsulfonsaure Baryum, $[C_6H(CH_3)_3J.SO_3]_2Ba + H_2O$, krystallisirt aus sehr viel heissem Wasser in flachen Nadeln.

Das Natriumsalz, $C_6H(CH_3)_3J.SO_3Na + H_2O$, bildet in kaltem Wasser schwer lösliche Blättchen.

Die freie Sulfonsäure wird aus dem Natriumsalz durch Salzsäure in perlmutterglänzenden Schuppen abgeschieden. Sie löst sich ziemlich leicht in Wasser, schwer in verdünnter Schwefelsäure.

Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure liess sich diese Sulfonsäure nicht ohne gleichzeitige Jodabscheidung spalten, so dass nicht festgestellt werden konnte, ob sie sich noch von dem symmetrischen Jodpseudocumol, von welchem ausgegangen war, oder etwa von dem benachbarten Jodpseudocumol ableitete.

In dem letzteren Falle würde wenigstens in der Bildung dieser Verbindung die Reaction mit derjenigen übereinstimmen, welche bei dem Brompseudocumol beobachtet wurde, während die ausserdem

stattfindende Differenzirung des Monojodpseudocumols zu Pseudocumol und Dijodpseudocumolen bei dem Bromderivat keine Analogie findet.

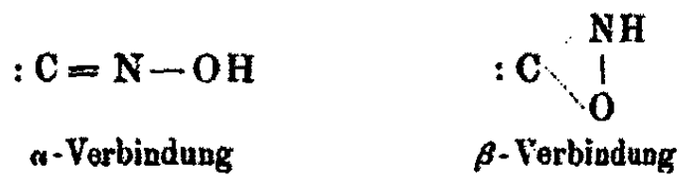
Lässt man statt gewöhnlicher Schwefelsäure schwach rauchende auf das Jodpseudocumol einwirken, so wird die Umwandlung desselben beschleunigt, aber die Producte bleiben dieselben.

---

309. Ernst Beckmann: Zur Isomerie der Benzaldoxime. IV.

(Eingegangen am 19. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Nachdem auf's Bestimmteste nachgewiesen ist [1]), dass in den beiden Benzaldoximen structurverschiedene Oximidogruppen vorhanden sind:



α-Verbindung β-Verbindung

erscheint es von besonderem Interesse, das Verhalten der Benzaldoxime, sowie der ihnen verwandten Benzylhydroxylamine gegen Oxydationsmittel zu prüfen. Bekanntlich finden Victor Meyer und K. Auwers für die Annahme structuridentischer Oximidogruppen in den Benzildioximen eine Hauptstütze darin, dass aus den drei isomeren Benzildioximen durch Ferricyankalium immer das nämliche Oxydationsproduct entsteht.

Aus Anlass meiner Veröffentlichungen über Benzaldoxime und im Beginn dieser Untersuchung stellte mir Hr. Roland Scholl, Assistent am Polytechnikum in Zürich, welcher die Umwandlung von Ketoximen in Pseudonitrole durch Stickstofftetroxyd aufgefunden hat [2]), eine Beobachtung zur Verfügung, nach welcher durch dieses Agens in ätherischer Lösung aus α-Benzaldoxim das von Victor Meyer und K. Auwers aus den Benzildioximen gewonnene Oxydationsproduct entsteht. Auch vermuthet Hr. Scholl, dass Wasserstoffsuperoxyd und andere Oxydationsmittel in ähnlichem Sinne wirken würden. Für dieses freundliche Entgegenkommen, welches meine Versuche wesentlich

---

[1]) Diese Berichte XXII, 1531. Inzwischen sind von W. Lossen (Ann. d. Chemie 252, 238) Versuche veröffentlicht worden, nach denen es unzweifelhaft erscheint, dass die Aethyläther des α- und β-Benzaldoxims auch im Verhalten gegenüber Salzsäure dieselben Unterschiede wie die betreffenden Benzyläther zeigen werden.

[2]) Diese Berichte XXI, 506.

gefördert hat, sage ich dem verehrten Herrn Collegen auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank.

Zunächst lag mir besonders daran, das Verhalten der beiden Aldoxime gegenüber alkalischem Ferricyankalium zu studiren, einmal, weil auch die Oxydation der Benzildioxime mit diesem Agens durchgeführt ist, sodann, weil ich in der Anwendung wässrigalkalischer Lösungen eine Garantie gegen die Umlagerung der Oxime ineinander erblickte. Aus ihren Lösungen in Alkalilauge werden die Benzaldoxime durch Einleiten von Kohlensäure vollkommen unverändert wieder abgeschieden.

A. Oxydation mit Ferricyankalium.

1. α-Benzaldoxim.

Bei diesen Versuchen beobachtete ich dieselben Bedingungen, unter welchen Victor Meyer und K. Auwers[1]) die Benzildioxime oxydirten. Eine starkverdünnte Lösung des Oxims in Alkalilauge und eine ebenfalls sehr verdünnte mit einigen Tropfen Alkalilauge versetzte Lösung von Ferricyankalium wurden in der Kälte vermischt. Dabei entsteht eine feinvertheilte weissgelbe Abscheidung und alsbald tritt der Geruch nach Benzaldehyd auf. Mit dem Zusatz der Ferricyankaliumlösung fährt man fort, bis sich ein Ueberschuss durch bleibende Gelbfärbung zu erkennen giebt. Zur Entfernung von Nebenproducten wird mit Aether ausgeschüttelt, worin der zunächst in Betracht kommende Theil der Fällung nicht löslich ist.

a. Fällung. Die Reinigung des gewonnenen Niederschlages ist nicht ganz leicht ohne beträchtlichen Verlust durchzuführen; am besten gelangt man zum Ziel, indem man auf Thon absaugt, unter schwachem, 50° nicht übersteigendem Erwärmen in Chloroform löst und alsbald durch Alkohol wieder ausfällt. Hierdurch wird die Substanz schliesslich ganz weiss erhalten. Dieselbe fühlt sich fettig an, besteht aus mikroskopischen scharf begrenzten Rechtecken, schmilzt bei 105° und färbt sich in Berührung mit Luft oberflächlich gelb. Alle Eigenschaften schliessen eine Identität des Körpers mit dem Oxydationsproduct der Benzildioxime aus.

Im Nachfolgenden wird gezeigt werden, dass derselbe aus zwei Molekülen α-Benzaldoxim durch Entziehung von zwei Atomen Wasserstoff nach folgendem Schema entstanden sein dürfte:

$$\begin{matrix} H \\ C_6H_5C:NOH \\ C_6H_5C:NOH \\ H \end{matrix} + O = \begin{matrix} H \\ C_6H_5C:NO \\ | \\ C_6H_5C:NO \\ H \end{matrix} + H_2O$$

[1]) Diese Berichte XXI, 804.

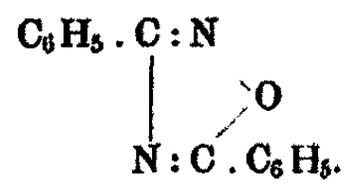
Die Substanz mag als Azobenzenylhyperoxyd bezeichnet werden.

Analyse:

I. 0.2185 g Substanz gaben 0.0998 g Wasser und 0.5613 g Kohlensäure.
II. 0.2140 g Substanz gaben 0.0956 g Wasser und 0.5496 g Kohlensäure.
III. 0.1867 g Substanz gaben 19.6 ccm feuchten Stickstoff bei 17° C. und 747 mm Druck.

Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O_2$		Gefunden I.	II.	III.	
H	5.00	5.08	4.96	—	pCt.
C	70.00	70.06	70.04	—	»
N	11.67	—	—	11.97	»

b. Aetherische Lösung. Verdunstet man den Aether, mit welchem nach der Oxydation ausgeschüttelt wurde, so wird neben etwas Benzaldehyd (siehe unten) ein zweites, ebenfalls mit dem Oxydationsproduct der Benzildioxime nicht identischer Körper gewonnen. Der Schmelzpunkt von 108°, die Krystallform und das gesammte Verhalten lassen keinen Zweifel darüber, dass in demselben Dibenzenylazoxim vorliegt:



Das ist dieselbe Substanz, welche nach früheren Mittheilungen von E. Günther[1]) durch Einwirkung umlagernder Agentien aus α-Benzildioxim hervorgeht. In der empirischen Zusammensetzung weicht das Dibenzenylazoxim von Azobenzenylhyperoxyd durch Mindergehalt der Bestandtheile eines Molekuls Wasser ab.

c. Alkalisches Filtrat. Körper von mehr nebensächlicher Bedeutung erhält man noch, wenn die nach Gewinnung der obigen Verbindungen hinterbleibende Lösung angesäuert und mit Aether extrahirt wird, nämlich Benzaldehyd und Benzoïsäure. Man sieht ein, wie diese Verbindungen unter den gegebenen Verhältnissen leicht durch hydrolytische Spaltung und folgende theilweise Oxydation hervorgehen können. Der Benzaldehyd wurde zur Identificirung in die Natriumbisulfitverbindung übergeführt, daraus mit Soda wieder abgeschieden und weiter in das Phenylhydrazid verwandelt (Schmp. 152—153).

2. β-Benzaldoxim.

Bei Anwendung von β-Benzaldoxim führt die Oxydation mit Ferricyankalium so genau zu denselben Ergebnissen, dass eine Beschreibung der Versuche lediglich eine Wiederholung des oben Gesagten sein würde. Die Producte sind also auch hier: Azobenzenylhyperoxyd, Dibenzenylazoxim, Benzaldehyd, Benzoësäure.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 252, 44.

B. Oxydation mit sogenannter salpetriger Säure.

1. α-Benzaldoxim.

Leitet man in eine ätherische Lösung von α-Benzaldoxim salpetrige Säure, welche aus Salpetersäure (spec. Gew. 1.4) und Arsentrioxyd entwickelt wird, so scheidet sich sofort ein krystallinischer Körper aus. Durch blosses Absaugen und Waschen mit Aether erhält man ihn rein. Derselbe ist wiederum nicht das erwartete Oxydationsproduct der Benzildioxime, sondern erweist sich in jeder Hinsicht identisch mit dem durch Ferricyankalium entstehenden Azobenzenylhyperoxyd; die Substanz zeigt dieselbe Krystallform, die gleichen Löslichkeitsverhältnisse, ist nicht minder unbeständig und schmilzt ebenfalls bei 105° unter schwachem Verpuffen.

Durch die glatte Bildung bei der Oxydation mit salpetriger Säure wird der Körper sehr leicht zugänglich. Während Ferricyankalium denselben zunächst unrein liefert und nur zu geringen Ausbeuten führt, erhält man mit salpetriger Säure ohne Weiteres gegen 50 pCt. des Ausgangsmateriales an reiner Substanz.

2. β-Benzaldoxim.

Auch gegenüber der salpetrigen Säure verhält sich das β-Oxim vollkommen wie die α-Verbindung. In gleicher Weise glatt entsteht: Azobenzenylhyperoxyd.

Charakteristik des Azobenzenylhyperoxyds,

$$\begin{array}{c} H \\ C_6H_5C:N.O \\ C_6H_5C:N.O \\ H \end{array}$$

Die Unlöslichkeit des Azobenzenylhyperoxyds in Alkalien deutet darauf hin, dass den Benzaldoximen bei der Oxydation das Hydroxyl- bezw. Imidwasserstoffatom entzogen wird.

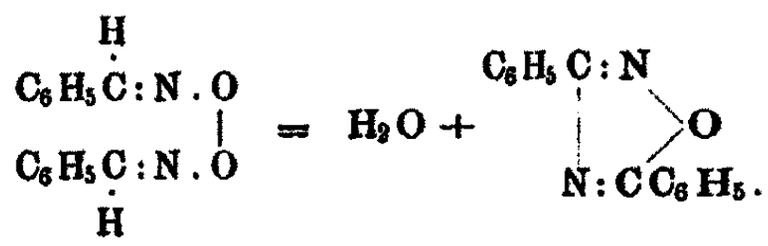
Infolge der Zersetzlichkeit des Körpers, sowie seiner ungenügenden Löslichkeit in Eisessig, Phenol, Benzol, Aethylenbromid u. a. bei den Erstarrungstemperaturen kann das Moleculargewicht nicht direct ermittelt werden. Indessen lassen die Labilität der Substanz sowie ihr Verhalten bei der Reduction und Oxydation kaum einen Zweifel darüber, dass, wie angenommen, zwei Benzaldoximreste durch Sauerstoffbindung vereinigt sind.

1. Labilität und Umlagerung.

Die Labilität des Azobenzenylhyperoxyds zeigt sich bereits bei Versuchen, dasselbe durch Umkrystallisiren zu reinigen. In Wasser,

Alkohol, Aether ist der Körper, wie aus der Darstellung erhellt, so gut wie unlöslich. Bringt man denselben durch Erwärmen mit Benzol oder Chloroform zur Lösung und lässt sodann freiwillig eindunsten, so hinterbleibt zumeist ein hellgelbes, nach Benzaldehyd riechendes Oel, welches bei längerem Stehen grösstentheils zu Krystallen von Dibenzenylazoxim erstarrt.

Wie das beifolgende Schema zeigt, findet bei dieser Verwandlung, so leicht sie auch erfolgt, *eine durchgreifende Aenderung der Bindungsverhältnisse* statt:



Für das Dibenzenylazoxim ist experimentell festgestellt[1]), dass sein Molekül aus zwei Molekülen Benzaldoxim hervorgeht.

Bereits bei der Oxydation der Benzaldoxime sind wir dem Dibenzenylazoxim neben Azobenzenylhyperoxyd begegnet; nach den vorliegenden Versuchen erscheint das nicht mehr auffallend.

2. Reduction.

Eine wesentliche Stütze für die aufgestellte Formel des Azobenzenylhyperoxyds liegt in der Möglichkeit, daraus Benzaldoxim mit Leichtigkeit zurückzubilden.

Kocht man den Körper mit alkoholischem Schwefelammonium, so geht er unter Reduction bald in Lösung. Der mit Wasser verdünnten Lösung kann das Benzaldoxim mit Aether entzogen werden. Aus den späteren Bemerkungen wird ersichtlich, dass unter diesen Umständen nur α-Benzaldoxim gewonnen werden kann.

Natürlich blieb das Resultat dasselbe, gleichviel ob das Oxydationsproduct aus α- oder β-Benzaldoxim dargestellt war.

Zur sicheren Identificirung des α-Benzaldoxims wurde es in das salzsaure Salz und die β-Verbindung übergeführt.

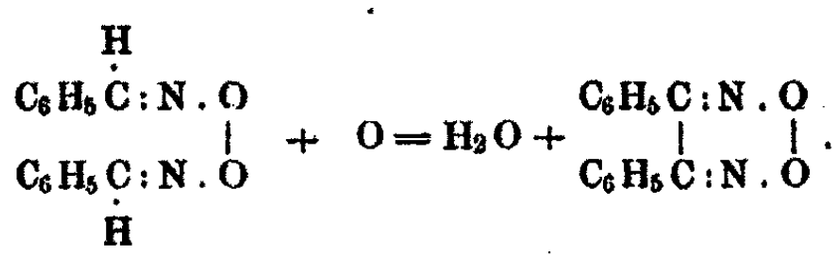
3. Oxydation.

Zur Aufklärung der Eingangs erwähnten Beobachtung von R. Scholl musste angenommen werden, dass die salpetrige Säure das Azobenzenyl-

---

[1]) Annalen der Chemie 252, 52.

hyperoxyd im Sinne folgender Gleichung noch weiter zu oxydiren vermöge: [1])



Das ist nun in der That der Fall. Suspendirt man Azobenzenylhyperoxyd in Aether und leitet langsam salpetrige Säure ein, so geht dasselbe in Lösung. Wird darauf die Flüssigkeit alsbald mit Kalilauge geschüttelt, so hinterbleibt nach freiwilligem Abdunsten des Aethers ein Oel, welches zu einer gelben krystallinischen Masse erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol oder aus Eisessig gewinnt man breite, rechteckig umgrenzte Nädelchen, welche vollkommen ungefärbt sind, bei 114—115° schmelzen und bei stärkerem Erhitzen Phenylcyanat entwickeln. Aus der alkalischen Waschflüssigkeit scheidet sich beim Ansäuern reichlich Benzoësäure ab.

Bei der Darstellung des Körpers treten leicht Schwierigkeiten auf, indem die Reaction einen anderen Verlauf nimmt — insbesondere, wenn die Temperatur sich erhöht oder die salpetrige Säure in zu grossem Ueberschuss vorhanden ist. Nach neueren Erfahrungen wird zweckmässig zunächst in Aether bis zur schwachen Gelbfärbung salpetrige Säure eingeleitet und sodann das Azobenzenylhyperoxyd eingetragen; sobald dieses in Lösung gegangen ist, verfährt man wie oben weiter. Immerhin bleibt die Ausbeute gering.

Analyse:

I. 0.2049 g Substanz, nach ersterem Verfahren dargestellt, gaben 0.0810 g Wasser und 0.5326 g Kohlensäure.

II. 0.2005 g Substanz, nach dem letzteren Verfahren dargestellt, gaben 21.5 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 754 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{10}N_2O_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	
H	4.20	4.39	—	pCt.
C	70.59	70.89	—	»
N	11.76	—	12.05	»

Die Bestimmung des Moleculargewichts nach Raoult's Gefriermethode in Eisessiglösung ergab auf obige Formel stimmende Werthe, worin wiederum eine Bestätigung des Moleculargewichts des Azobenzenylsuperoxyds ausgesprochen ist.

---

[1]) Während des Druckes erhalte ich von Hrn. Scholl gefällige Mittheilungen, welche das Entstehen von Azobenzylhyperoxyd bei der Behandlung von α-Benzaldoxim mit Ferricyankalium bestätigen.

Eisessig. (Gefrierpunkt = 16.39°.)

Procentgehalt auf 100	Erniedrigung	Moleculargewicht	Normalwerth
0.819	0.137	233	238
1.780	0.300	231	—

Selbstverständlich wird dieses zweite Oxydationsproduct auch dann erhalten, wenn man in die ätherische Lösung von α- oder β-Benzaldoxim salpetrige Säure bis zur Wiederauflösung der zunächst entstehenden Fällung einleitet. Indessen empfiehlt es sich, das erste Oxydationsproduct zunächst rein darzustellen.

Vergleichsweise Oxydation von α- sowie β-Benzildioxim.

1. mit Ferricyankalium (α-Dioxim).

Zur Versicherung, dass das letzterwähnte Oxydationsproduct der Benzaldoxime mit demjenigen identisch sei, welches Victor Meyer und K. Auwers aus den drei Benzildioximen erhalten haben, wiederholte ich die Darstellung aus α-Benzildioxim mit Ferricyankalium. Die reinen Verbindungen stimmten im Schmelzpunkt, der Krystallform und den Löslichkeitsverhältnissen auf's Vollkommenste überein.

2. Mit sogen. salpetriger Säure (α- und β-Dioxim).

Zu genau dem gleichen Oxydationsproducte führt eine Behandlung von α- oder auch β-Benzildioxim mit salpetriger Säure. Zweckmässig wird auch hier[1]) die Substanz in die ätherische Lösung der salpetrigen Säure eingetragen. α-Dioxim löst sich in dem Maasse auf, als es sich oxydirt, während β-Dioxim schon selbst löslich in Aether ist. Aus der ätherischen Flüssigkeit gewinnt man nach dem Schütteln mit Kalilauge rothgelbe Krystalle, welche aus Alkohol leicht rein (Schmp. 114—115°) erhalten werden können.

Die alkalische Waschflüssigkeit liefert beim Ansäuern einen über 200° schmelzenden Körper, welcher nicht näher untersucht worden ist.

Aus den Benzildioximen entsteht das Oxydationsproducht viel glatter und in weit grösserer Ausbeute als aus den Benzaldoximen oder dem Azobenzenylhyperoxyd; im ersteren Falle ist nur die Entfernung von Hydroxylwasserstoff, im letzteren diejenige von Aldehydwasserstoff erforderlich. Weiterhin bildet sich aus den Benzildioximen das Oxydationsproduct reiner und reichlicher durch salpetrige Säure als durch Ferricyankalium.

---

[1]) Vergleiche die Oxydation des Azobenzenylhyperoxyds.

Nach der bisher angenommenen Constitution erscheint es auffallend, dass der Körper im Vergleich mit Azobenzenylhyperoxyd nur schwer reducirbar ist. Durch Kochen mit alkoholischem Schwefelammonium wird er nicht verändert, ebensowenig durch Jodwasserstoffsäure (1.96 spec. Gew.) bei 100°. Bekanntlich führt ihn die letztere nach Victor Meyer und K. Auwers[1]) bei höherer Temperatur folgeweise in das normale Anhydrid der Benzildioxime und Dibenzyl über.

Verhalten von α- und β-Benzylhydroxylamin gegen Oxydationsmittel.

Bezüglich der Benzylhydroxylamine will ich mich auf wenige Notizen beschränken, um meinen Collegen, Hrn. Dr. R. Behrend, welchen bereits die Dibenzylhydroxylamine mit schönem Erfolge studirt, in der Erweiterung seiner Untersuchungen nicht zu stören.

Bereits früher habe ich mitgetheilt, das α-Benzylhydroxylamin gegenüber Fehling'scher Lösung weit beständiger ist als die β-Verbindung; auch die oben erwähnten Oxydationsmittel wirken auf letztere Substanz äusserst leicht ein.

Dies erscheint im Einklange mit der Annahme einer alkylirten Hydroxylgruppe im ersten, der freien Hydroxylgruppe im zweiten Falle

$H_2N.OC_7H_7$	$C_7H_7HN.OH$
α-Verbindung	β-Verbindung.

Die grosse Beständigkeit des salzsauren β-Benzylhydroxylamins kommt der freien Base nicht zu. Diese erleidet bereits beim blossen Aufbewahren an der Luft Zersetzung zu einem Oel.

Um das freie β-Benzylhydroxylamin auf eine Hydroxylgruppe zu prüfen, habe ich versucht, das Moleculargewicht desselben in Benzollösung zu bestimmen[2]), aber gleich dem β-Benzaldoxim war auch diese Substanz zu schwierig löslich. (Ein gutes Lösungsmittel ist Chloroform.)

In Eisessiglösung erhält man die normalen Werthe.

Eisessig (Gefrierpunkt 16.60°).

Procentgehalt auf 100	Erniedrigung	Moleculargewicht	Normalwerth
0.52	0.160	127	123
1.69	0.520	127	—
2.66	0.810	128	—

Für eine Verwerthung des Brechungsvermögens zur Ermittelung von Bindungsverhältnissen fehlt es bezüglich dieser Körper noch an gesicherten Grundlagen.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 806.

[2]) Vergl. meine bezügl. Versuche. Zeitschr. für physikal. Chem. II, 715.

Bemerkungen[1]).

Aus den vorstehenden Versuchen wird ersichtlich, dass bei den Benzaldoximen strukturverschiedene Oximidogruppen zu dem gleichen Oxydationsproducte führen können. Dass bei den Benzildioximen die Verhältnisse anders liegen, ist dadurch natürlich nicht ausgeschlossen. Zunächst erscheint es wünschenswerth, solche Abkömmlinge der Benzaldoxime zu oxydiren, in welchen das Hydroxyl- bezw. Imidwasserstoffatom durch widerstandsfähige Alkohol- oder Säureradicale ersetzt ist. Dadurch könnte man zu einfachen Derivaten der Benzildioxime oder diesen selbst gelangen.

Auf Grund meiner Versuche über die Benzaldoxime lag es mir um so näher, an Umlagerungen bei der Bildung gewisser Oxime zu denken, als z. B. bei dem Benzil die Einführung einer Oximidogruppe durch freies Hydroxylamin gelang, der zweiten nur bei Gegenwart freier Salzsäure möglich schien[2]). Neuerdings ist es Victor Meyer und K. Auwers gelungen, die sämmtlichen isomeren Oxime des Benzils unter wesentlich denselben Bedingungen, in alkalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur, herzustellen. Dass dies für die Annahmen von V. Meyer und K. Auwers günstig ist, muss wohl zugegeben werden. Indessen erinnere ich daran, wie die Benzaldoxime bei der Alkylirung unter anscheinend denselben Bedingungen strukturverschiedene Körper geliefert haben[3]). Auch fassen V. Meyer und K. Auwers selbst die unter gleichen Bedingungen entstehenden isomeren Methyläther[4]) des α- und des β-Benzildioxims als structurverschieden auf.

Dass es bisweilen durchaus nicht energisch wirkender Agentien bedarf, um structurverschiedene Isomere zu bilden, ist mir bei dem Studium der Benzaldoxime in bisweilen höchst unliebsamer Weise klar geworden. Man braucht festes, reines β-Benzaldoxim mit Alkohol benetzt nur einen Tag bei gewöhnlicher Temperatur stehen zu lassen, um es in das flüssige Isomere überzuführen. Beim Krystallisiren aus alkoholhaltigem Aether kann das Gleiche stattfinden. Der Verflüssigung bei Berührung mit verdünnten Säuren und beim Erhitzen ist schon früher gedacht worden. Auch die Bildung des festen Oxims aus dem flüssigen geht überraschend leicht von statten,

---

[1]) Vergleiche: Karl Auwers und Victor Meyer, Bemerkungen zu der Abhandlung E. Beckmann's u. s. w. Den Herren Geheimrath Victor Meyer und Dr. K. Auwers bin ich für die anregende Besprechung meiner Arbeit, sowie eine Anzahl gefälliger privater Mittheilungen sehr zu Dank verpflichtet.

[2]) Victor Meyer und H. Goldschmidt, diese Berichte XVI, 1616.

[3]) Diese Berichte XXII, 1535.

[4]) Diese Berichte XXI, 3510.

indem sie weder an grössere Concentration der ätherischen Lösung, noch an höhere Temperatur, noch an einen Ueberschuss von Salzsäure gebunden ist. Schwefelsäure kann mit etwas Wasser versetzt angewandt werden[1]; in einer neueren Mittheilung[2]) ist Pyroschwefelsäure fälschlich statt (gefrorener) Eisschwefelsäure gesetzt. — Auch erinnere ich an die so leicht erfolgende Umlagerung von Azobenzenylhyperoxyd in Dibenzenylazoxim.

Die Frage, ob gleich dem Benzaldoxim alle Aldoxime und vielleicht auch die Ketoxime in entsprechenden structurverschiedenen Formen existiren können, wird sich erst mit der Zeit entscheiden lassen.

Sind die mitgetheilten Formeln für α- und β-Benzaldoxim richtig, so stellt sich der Uebergang des ersteren über das zweite in Benzamid wie folgt dar:

I.	II.	III.
$C_6H_5\underset{\underset{H}{\cdot}}{C}:N.OH$	$C_6H_5\overset{\overset{O}{/\quad\backslash}}{\underset{\underset{H}{\cdot}}{C}}.NH$	$C_6H_5\overset{\overset{O}{\|}}{C}.NH_2$
α-Benzaldoxim	β-Benzaldoxim	Benzamid.

Von vorn herein sollte man denken: auch für die Ketoxime, bei welchen eine Umlagerung von der Form I in III ziemlich allgemein beobachtet ist, müsste die Form II existiren. Bisher hat man aber die Verwandlung in eine solche bei keinem Ketoxim bemerkt. Ueber die Umstände, von welchen diese Umlagerungen veranlasst und beeinflusst werden, sind wir allerdings zur Zeit noch so wenig unterrichtet, dass es angezeigt scheint, weitere Versuche abzuwarten. Vorläufig mag mitgetheilt sein, dass Anisaldoxim in jeder Beziehung ein analoges Verhalten zeigt wie Benzaldoxim, während z. B. Salicylaldoxim durch Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung nicht umgelagert wird — sich also wie ein Ketoxim verhält. Gleichwohl ist es möglich, aus Salicylaldehyd und β-Benzylhydroxylamin den β-Aether synthetisch zu gewinnen. Für die verschiedenen Körper werden die günstigsten Bedingungen zur Umlagerung noch erst festzustellen sein.

Bei den obigen Versuchen hat mich Herr Dr. Ernst Günther auf das Werthvollste unterstützt, wofür ich ihm auch an dieser Stelle verbindlichst danke.

Leipzig, chemisches Universitätslaboratorium von W. Ostwald.

---

[1]) Diese Berichte XX, 1509; 2766.

[2]) Diese Berichte XXII, 429, Zeile 6 von oben.

310. A. Pinner: Ueber Benzaldehyd.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Vor längerer Zeit schon habe ich einige Versuche zur Darstellung des Benzylidenimids, C_6H_5CHNH, unternommen und dabei auch die Reaction zwischen Benzaldehyd und Ammoniumacetat studirt. Zwar habe ich mein Ziel nicht erreicht und nur einmal unter nicht völlig geklärten Bedingungen eine Substanz erhalten, deren Zusammensetzung auf eine Acetylverbindung des Benzylidenimids hindeutet. Dagegen habe ich bei den oft wiederholten Versuchen stets eine andere Verbindung erhalten, welche unter den äusserst zahlreichen Abkömmlingen des Benzaldehyds noch nicht beschrieben zu sein scheint. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass Ammoniumacetat, hergestellt durch Neutralisiren von Eisessig entweder mit Ammoniumcarbonat oder mit alkoholischem Ammoniak, mit etwa dem halben Gewicht Benzaldehyd versetzt und am Rückflusskühler 4—6 Stunden lang gekocht wurde. Dabei entweicht ununterbrochen Ammoniak und im Kolben scheidet sich allmählich in kleinen Prismen eine Substanz aus, welche nach dem Erkalten der Masse mit Alkohol so lange ausgewaschen wurde, bis sie rein weiss geworden war und jede Spur harziger Verunreinigung verloren hatte. Die Verbindung ist fast unlöslich in der Kälte, sehr wenig löslich in der Hitze in Alkohol, Eisessig, Benzol, Aceton u. s. w., schmilzt bei 247°, löst sich in concentrirter Schwefelsäure und wird durch Wasser daraus wieder abgeschieden. Durch zahlreiche Analysen mit Material verschiedener Darstellung wurde die Zusammensetzung der Substanz zu $C_{42}H_{37}N_3O_2$ ermittelt, so dass ihre Entstehung im Sinne der Gleichung

$$6C_7H_6O + 3NH_3 = C_{42}H_{37}N_3O_2 + 4H_2O$$

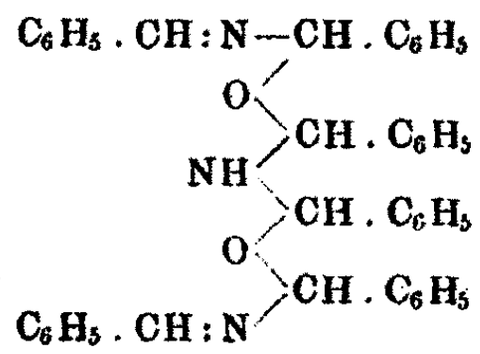
erfolgt. Folgende Zahlen wurden erhalten[1]):

C	81.74	82.38	81.49	82.41	82.20	81.79	81.90
H	6.15	6.25	6.24	6.16	7.08	6.03	6.02
N	6.98	6.84					

[1]) a) 0.3396 g Substanz gaben 1.0178 g Kohlensäure und 0.1879 g Wasser.
b) 0.2126 g Substanz gaben 0.6531 g Kohlensäure und 0.1216 g Wasser.
c) 0.2097 g Substanz gaben 0.6266 g Kohlensäure und 0.1179 g Wasser.
d) 0.2080 g Substanz gaben 0.6286 g Kohlensäure und 0.1154 g Wasser.
e) 0.2179 g Substanz gaben 0.6568 g Kohlensäure und 0.1389 g Wasser.
f) 0.2186 g Substanz gaben 0.6556 g Kohlensäure und 0.1181 g Wasser.
g) 0.2165 g Substanz gaben 0.6502 g Kohlensäure und 0.1174 g Wasser.
h) 0.2454 g Substanz gaben 15.4 ccm Stickstoff bei 25.5° C. und 0.760 mm Barometerstand.
i) 0.2630 g Substanz gaben 15.6 ccm Stickstoff bei 16° C. und 0.753 mm Barometerstand.

	Ber. für ($C_{42}H_{37}N_3O_2$)	Gefunden (Mittel)
C	81.95	81.98 pCt.
H	6.01	6.13 »
N	6.83	6.91 »

Wenn der Körper nicht etwa mit einem der wenig untersuchten vor langer Zeit dargestellten Abkömmlinge des Benzaldehyds identisch sein sollte, so möchte ich als Bezeichnung desselben Benzalimid vorschlagen. Seine Constitution könnte in folgender Weise aufgefasst werden:



Da die Zusammensetzung des Benzalimids darauf hindeutet, dass in ihm eine Imidgruppe vorhanden ist, so habe ich theils zur Constatirung der Imidogruppe, theils zur Controle der Zusammensetzung der Verbindung überhaupt die Acetylverbindung derselben darzustellen gesucht. Essigsäureanhydrid allein scheint auch nach sehr anhaltendem Kochen das Benzalimid wenig zu verändern, dagegen gelingt es durch etwa sechsstündiges Kochen des Imids mit dem gleichen Gewicht Natriumacetat und der zwölffachen Menge Essigsäureanhydrid eine in der Hitze klare Lösung zu erhalten, welche beim Erkalten breiartig wird und auf Zusatz von Wasser ein braunes, weiches Harz ungelöst lässt, welches leicht in kaltem Alkohol sich auflöst. Die alkoholische Lösung setzt über Nacht eine an der Gefässwand fest anhaftende, aus gut ausgebildeten kleinen Prismen bestehende Kruste ab, welche nun wenig löslich in kaltem Alkohol sich erweist. Diese Krusten wurden deshalb nach dem Waschen mit kaltem Alkohol aus Aceton umkrystallisirt und in farblosen, bei 178° schmelzenden Krystallen erhalten. Die Substanz ist schwer auch in heissem Alkohol, leicht in heissem Aceton löslich. Durch die Analyse erwies sie sich als die Monoacetylverbindung des Benzalimids, $C_{49}H_{36}(C_2H_3O)N_3O_2$:

	Berechnet	Gefunden
C	80.36	80.14 pCt.
H	5.94	6.32 »
N	6.39	6.22 »

Wie oben erwähnt, wurde bei einem einzigen Versuche eine vom Benzalimid verschiedene Substanz erhalten, welche zwar mit dem Benzalimid die geringe Löslichkeit in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln theilte, von demselben jedoch durch ihren weit höheren

Schmelzpunkt sich unterschied. Sie schmilzt weit oberhalb 300°. Bei der Analyse wurden aus dieser aus Eisessig umkrystallisirten und sehr wahrscheinlich Benzalimid enthaltenden Verbindung keine scharf stimmenden Zahlen erhalten, immerhin deuten dieselben mit ziemlicher Sicherheit auf die Zusammensetzung $C_6H_5 . CH : N . CO CH_3$:

	Berechnet	Gefunden
C	73.47	74.39 pCt.
H	6.05	6.10 »
N	9.52	8.42 »

---

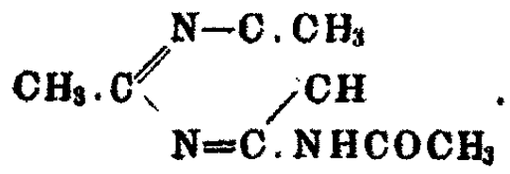
311. A. Pinner: Ueber Amidine und Pyrimidine.

(Vorgetragen in der der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Seit meiner in diesen Berichten (XX, 2361) vor etwa 2 Jahren erschienenen Mittheilung über die Pyrimidine habe ich, wenn auch mit Unterbrechungen, diese grosse Körperklasse weiter studirt, aber erst in neuerer Zeit nach Abschluss der Untersuchung über die Einwirkung von Harnstoff auf die Cyanhydrine wieder zum ausschliesslichen Untersuchungsgegenstand gemacht. Dabei habe ich sowohl die Aufklärung einer Anzahl eigenthümlicher nicht völlig klarer Reactionen der Amidine als auch die Ausdehnung des gesammten Untersuchungsgebietes im Auge gehabt. Da aber selbst bis zum vorläufigen Abschluss die Untersuchung zu umfangreich werden dürfte, will ich die bis jetzt gemachten Beobachtungen im Folgenden vorläufig mittheilen, indem zunächst frühere Beobachtungen über Amidine ergänzt, alsdann weitere Thatsachen über dieselben erwähnt werden mögen. In einer nachfolgenden Mittheilung sollen dann die bisher gefundenen Thatsachen über Pyrimidine beschrieben werden.

1. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Acetamidin. Wie in diesen Berichten (XVII, 173) mitgetheilt worden ist, entstehen beim Kochen von salzsaurem Acetamidin, $CH_3 . C\begin{smallmatrix} NH \\ NH_2 \end{smallmatrix} . HCl$ mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid zwei Verbindungen, eine in heissem Wasser leicht lösliche, bei 185° schmelzende Verbindung von der Zusammensetzung $C_8H_{11}N_3O$, welche damals »Anhydrodiacetylacetamidil« genannt worden ist, und in geringerer Menge eine in Wasser unlösliche, bei 253° schmelzende Substanz $C_6H_8N_2O$, welcher der Name Anhydrodiacetylacetamidin beigelegt wurde. Bei

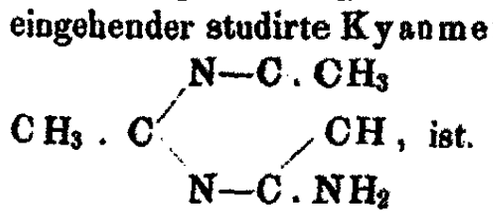
der Wiederholung des Versuchs habe ich bisher nur die erstere Verbindung in grösserer Menge zu erhalten und ihre Constitution völlig aufzuklären vermocht. Sie ist nämlich nichts anderes als die Acetylverbindung des Kyanmethins, d. h. nach der schönen Entdeckung von E. v. Meyer[1]) des Dimethylamidopyrimidins, also



Kocht man nämlich diese Verbindung mit Bariumhydratlösung, so beginnt nach kurzer Zeit Ammoniak sich zu entwickeln. Unterbricht man die Einwirkung nach einigem Kochen, entfernt den überschüssigen Baryt durch Einleiten von Kohlensäure, so liefert die vom Bariumcarbonat abfiltrirte Lösung mit Platinchlorid einen schwer löslichen Niederschlag. Die Isolirung der Base selbst bot anfangs Schwierigkeiten, weil sowohl beim Eindampfen der Lösung für sich bis zur Trockne als auch beim Eindampfen der mit Salzsäure angesäuerten Lösung eine organische Base sich nicht fassen liess. Im ersten Falle war fast ausschliesslich Bariumacetat, im letzteren Falle Bariumchlorid und Salmiak als Rückstand hinterblieben. Schliesslich wurde das Ziel dadurch erreicht, dass die vom Bariumcarbonat filtrirte Lösung, welche nur das in Alkohol unlösliche Bariumacetat und die freie organische Base enthalten konnte, auf dem Wasserbade auf ein kleines Volum abgedampft wurde, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung nochmals verdampft und nun der fest gewordene Rückstand aus Aceton umkrystallisirt wurde. Auf diesem Wege wurden stark lichtbrechende, glänzende, rhomboëderartige Krystalle gewonnen, welche sehr leicht in Wasser und Alkohol, sehr leicht in heissem, ziemlich schwer in kaltem Aceton löslich sich erwiesen, bei 180—181° schmolzen und in der Analyse folgende Zahlen ergaben:

	Berechnet für $C_6H_9N_3$	Gefunden		
C	58.53	58.48	—	pCt.
H	7.32	7.46	—	»
N	34.14	33.98	33.51	»

Alle erwähnten Eigenschaften lassen keinen Zweifel, dass die Verbindung das lange bekannte und in neuerer Zeit von E. v. Meyer eingehender studirte Kyanmethin oder Amidodimethylpyrimidin,



ist.

[1]) Journ. für prakt. Chem. XXXIX, 156 und 265.

Das Platinsalz wurde durch Fällen der nicht eingedampften nach Abscheidung des überschüssigen Baryts als Carbonat erhaltenen Lösung mit Platinchlorid dargestellt. Es bildet lange, spitze, gelbe, ziemlich leicht in heissem angesäuerten Wasser lösliche Nadeln, die oberhalb 250° sich zersetzen. Seine Zusammensetzung ist $(C_6H_9N_3 . HCl)_2PtCl_4$.

	Berechnet	Gefunden		
C	21.98	22.55	—	pCt.
H	3.05	3.4	—	»
N	12.83	12.72	12.57	»
Pt	29.62	29.70	—	»

Von der oben erwähnten zweiten Verbindung, $C_6H_8N_2O$, habe ich aus Mangel an Material die Constitution mit Sicherheit nicht feststellen können.

Gleichwohl ist es mehr als wahrscheinlich, dass auch sie eine Acetylverbindung ist. Erwärmt man sie nämlich kurze Zeit mit Barytwasser, so beginnt Ammoniak sich zu entwickeln, und unterbricht man nun das Erwärmen und schüttelt die Flüssigkeit mit Aether aus, so hinterlässt der Aether eine weisse, feste Masse, die sehr leicht in Säuren sich löst, dabei aber sich zersetzt. Denn in der sauren Lösung entsteht durch Platinchlorid ein Niederschlag, der nichts anderes als Platinsalmiak ist. In der wässerigen Flüssigkeit findet sich nach Abscheidung des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure und Verdampfen des Filtrats etwas in Alkohol unlösliches Bariumacetat und eine in Alkohol lösliche Substanz. Aus Mangel an Material musste für jetzt die weitere Untersuchung abgebrochen werden.

Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, dass die beiden Verbindungen $C_6H_8N_2O$ und $C_8H_{11}N_3O$ nicht die einzigen Producte der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Acetamidin sind, nur dass es ohne Anwendung sehr grosser Substanzmengen schwer gelingen dürfte, die anderen, leicht löslichen Substanzen in reinem Zustande zu isoliren.

Die Erklärung der Möglichkeit der Bildung des Acetylkyanmethins, $C_8H_{11}N_3O$, und der zweiten Verbindung $C_6H_8N_2O$, würde sehr einfach sein, wenn die Annahme gestattet wäre, dass das Acetamidin zunächst in Acetonitril und Ammoniak gespalten und dann das Acetonitril zu Kyanmethin polymerisirt, das Ammoniak aber zur Bildung von Acetamid aus dem Essigsäureanhydrid verwendet wird, während das Kyanmethin im weiteren Verlauf der Reaction acetylirt wird. Eine Stütze könnte für diesen Erklärungsversuch darin gefunden werden, dass beim Capronamidin, wie früher nachgewiesen worden ist[1]), thatsächlich durch die Einwirkung von Essigsäureanhy-

[1]) Vergl. diese Berichte XVII, 175.

drid Capronitril entsteht. Allein eigens angestellte Versuche, aus Acetonitril und Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Natriumacetat und Acetamid das Acetylkyanmethin, $C_8H_{11}N_3O$, zu gewinnen, haben ein lediglich negatives Resultat geliefert.

Es ist aber auch möglich, dass der Körper $C_8H_{11}N_3O$ oder vielmehr das Kyanmethin in der Weise entsteht, dass aus einem Molekül Acetamidin und Essigsäureanhydrid zunächst das Acetylacetamidin, $C_6H_3 . C\begin{cases} N-CO . CH_3 \\ NH_2 \end{cases}$, sich bildet, dass ferner ein Theil des Acetamidins zu Acetamid zersetzt wird und dieses alsdann mit dem Acetylacetamidin Kyanmethin liefert:

$$1.\quad CH_3 . C\begin{cases} N-CO . CH_3 \\ NH_2 \end{cases} + CH_3 . CO . NH_2$$

$$= CH_3 . C\begin{cases} N-CO . CH_3 \\ N=C . CH_3 \\ \quad\quad NH_2 \end{cases} + H_2O;$$

$$2.\quad CH_3 . C\begin{cases} N-CO . CH_3 \\ N=C . NH_2 \end{cases} CH_3 = H_2O + C_6H_3 . C\begin{cases} N-C . CH_3 \\ N=C . NH_2 \end{cases} CH .$$

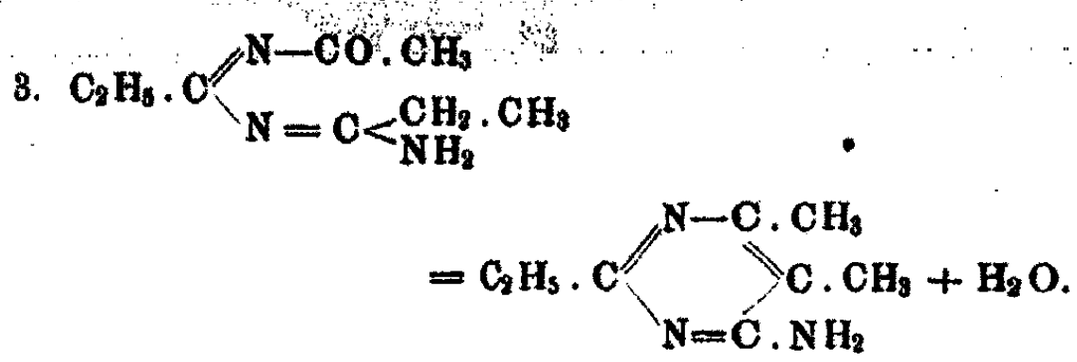
Eine Stütze würde dieser Erklärungsversuch besitzen in der Thatsache, dass beim Propionamidin neben Propionamid der Körper $C_8H_{13}N_3$ entsteht, hervorgegangen durch die Wechselwirkung von Propionamidin, Propionamid und Essigsäureanhydrid, wie folgende Gleichungen veranschaulichen:

$$1.\quad C_2H_5 . C\begin{cases} NH \\ NH_2 \end{cases} + (C_2H_3O)_2O$$

$$= C_2H_5 . C\begin{cases} N-CO . CH_3 \\ NH_2 \end{cases} + C_2H_4O_2;$$

$$2.\quad C_2H_5 . C\begin{cases} N-CO . CH_3 \\ NH_2 \end{cases} + CH_3 . CH_2 . CO . NH_2$$

$$= C_2H_5 . C\begin{cases} N-CO . CH_3 \\ N=C . CH_2 . CH_3 \\ \quad\quad NH_2 \end{cases} + H_2O;$$



Vorläufig muss freilich der Chemismus dieser Reaction als nicht aufgeklärt erachtet werden.

Schliesslich sei bemerkt, dass bei der Verarbeitung des Reactionsprodukts zwischen Essigsäureanhydrid und Acetamidin ein etwas anderer Weg eingeschlagen worden ist. Es wurde nämlich das durch zwei- bis dreistündiges Kochen am Rückflussrohr erhaltene Product aus salzsaurem Acetamidin, welches mit der äquivalenten Menge trockenen Natriumacetats und etwa der achtfachen Menge Essigsäureanhydrid versetzt worden war, nach dem Erkalten mit absolutem Alkohol versetzt, vom ausgeschiedenen Chlornatrium abfiltrirt und das Filtrat durch Destillation auf dem Wasserbad von dem entstandenen Essigäther befreit. Aus dem Rückstand schied sich nach dem Erkalten ein reichlicher Niederschlag ($C_8H_{11}N_3O$) ab, aus dessen Mutterlauge nach dem Eindampfen mittelst Aether etwas unreine Substanz noch gewonnen werden konnte, die nach dem Verjagen des Aethers als Syrup zurückbleibend, auf Zusatz von Natronlauge bis zur alkalischen Reaction krystallisirte und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt wurde. Die Verbindung $C_6H_8N_2O$ wurde hierbei nicht erhalten.

Bei der tiefgreifenden Umwandlung, welche die Amidine durch das Essigsäureanhydrid erfahren, ist es leicht begreiflich, dass die Ausbeute an den einzelnen Producten der Reaction sehr erheblich wechselt, und von den Mengenverhältnissen der auf einander reagirenden Stoffe, von der Dauer der Einwirkung, vielleicht auch von der Schnelligkeit des Erhitzens etc. abhängig ist. So habe ich aus dem salzsauren Propionamidin, $C_2H_5 . C(NH)NH_2$, bei gleicher Behandlung mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid nur in kleiner Menge den früher beschriebenen Körper $C_8H_{13}N_3$ erhalten, dagegen einen anderen leicht löslichen, welcher Acetylpropionamid, $C_2H_5CO . NH . COCH_3$, ist. Auch in diesem Falle wurde das Reactionsproduct nach zweistündiger Dauer des Erhitzens mit Alkohol versetzt, vom Kochsalz abfiltrirt, das Filtrat durch Destillation vom grössten Theil des Alkohols und der Essigsäure befreit und dann mit Aether wiederholt ausgezogen. Nach dem Verjagen des Aethers hinterbleibt ein Oel, welches nach langem Stehen fast völlig erstarrt und bei der Destillation zum grösseren Theil bei 230—240°

übergeht. Der Rückstand lieferte in wenig Wasser gelöst (er zeigte sich sehr leicht löslich) und mit Natronlauge alkalisch gemacht, bei 204° schmelzende Krystalle, welche sich als identisch erwiesen mit der früher beschriebenen Base $C_8H_{13}N_3$. Der leicht lösliche Rückstand bestand eben zum grössten Theil aus dem essigsauren Salz dieser Base.

Der bei 230—240° destillirende Körper, welcher beim Erkalten erstarrte und bei 82° schmolz, wurde ohne weitere Reinigung analysirt und zeigte sich als unreines Acetylpropionamid, $C_5H_9NO_2$.

Gefunden:	C = 52.15,	H = 7.74,	N = 13.67 pCt.
Berechnet:	C = 53.07,	H = 7.82,	N = 12.17 »

Es war also das vielleicht zuerst gebildete Acetylpropionamidin in Acetylpropionamid, wahrscheinlich bei der Verarbeitung des Reactionsproducts, übergegangen. Ein derartiger Uebergang muss nach Analogie der gleich zu besprechenden Reaction äusserst leicht eintreten können.

---

2. Einwirkung von Benzoësäureanhydrid auf Benzamidin. Durch diese Versuche wurde die Constitution des sogenannten Dibenzimidooxyds mit Sicherheit ermittelt. Wie ich in Gemeinschaft mit Klein nachgewiesen habe[1]), entsteht bei der gemässigten Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Benzonitril, indem zwei Moleküle des letzteren die Elemente von H_2O addiren, eine Verbindung $C_{14}H_{12}N_2O$, welcher ich damals die Constitution $\begin{matrix}C_6H_5.C(NH)\\C_6H_5.C(NH)\end{matrix}>O$ zuschrieb und als Dibenzimidooxyd bezeichnete. Durch Säuren geht dasselbe leicht $C_{14}H_{11}NO_2$, damals als Benzimidobenzoat, $\begin{matrix}C_6H_5.C(NH)\\C_6H_5CO\end{matrix}>O$ bezeichnet, später[2]) aber als Dibenzamid, $\begin{matrix}C_6H_5CO\\C_6H_5CO\end{matrix}>NH$ erkannt, über. Es ist nun, wie ich jetzt gefunden habe, das Dibenzimidooxyd nichts anderes als Benzoylbenzamidin, $C_6H_5.C<\begin{matrix}NH\\NH.COC_6H_5\end{matrix}$, d. h. nicht das Sauerstoffatom vereinigt zwei C_6H_5CNH unter einander, sondern dasselbe ist an ein Kohlenstoffatom gebunden, und die Brücke zwischen den beiden C_7-Radikalen bildet die Imidogruppe.

Ich habe das Benzoylbenzamidin aus Benzoësäureanhydrid und Benzamidin bereitet und es in jeder Beziehung identisch mit dem »Dibenzimidooxyd« gefunden.

---

[1]) Diese Berichte XI, 764.

[2]) Gumpert, Journ. f. prakt. Chem. 30. 90 und Pinner, diese Berichte XVII, 2006.

So leicht aber auch das Benzoylbenzamidin aus den erwähnten beiden Bestandtheilen sich bildet, so ist doch die Reindarstellung desselben mit Schwierigkeiten verknüpft, die erst nach wiederholten Versuchen überwunden werden konnten, denn nicht nur durch Säuren, sondern auch durch Alkalien geht das Benzoylbenzamidin sehr leicht in Dibenzamid über, und es ist meist ein Gemisch dieser beiden Stoffe, welches man erhält und kaum ohne Zersetzung des Amidinderivates trennen kann. Schliesslich wurde folgendes Verfahren als das beste erkannt.

Salzsaures Benzamidin wird in etwa der fünffachen Menge Wasser gelöst, dazu etwa das Doppelte der berechneten Menge 10 procentige Natronlauge gesetzt und unter schwachem Erwärmen und starkem Schütteln Benzoësäureanhydrid hinzugefügt. Es bildet sich ein halbflüssiger Niederschlag, der beim Erkalten der Masse fest wird und sofort abfiltrirt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird. So erhält man (neben etwas ungelöst bleibendem Kyanphenin) lange Prismen, die wenig löslich in Wasser, sehr leicht löslich in Weingeist sind, beim Erwärmen mit Wasser schmelzen, für sich allein aber den Schmelzpunkt 105° zeigen. Bei der Analyse gab die Substanz 12.81 pCt. Stickstoff, statt der berechneten 13.2 pCt. Nicht nur durch ihren Schmelzpunkt, sondern auch durch ihr chemisches Verhalten Säuren gegenüber erwies sie sich völlig identisch mit dem früher beschriebenen Dibenzimidooxyd.

Da die Substanz aus verdünntem Alkohol stets zunächst in halbfestem Zustande sich abscheidet, wurde, ehe die oben erwähnten Beziehungen derselben zu dem Dibenzimidooxyd bekannt waren, zur weiteren Reinigung dieselbe in Salzsäure gelöst. Hieraus schied sie sich aber allmählich in sehr langen, sehr dünnen, biegsamen Nadeln aus, welche bei 149° schmelzen und die Zusammensetzung des Dibenzamids zeigen.

	Ber. für $C_{14}H_{11}NO_2$	Gefunden
C	74.76	75.05 pCt.
H	4.89	5.22 »
N	6.22	6.20 »

Nachdem das Dibenzimidooxyd als Benzoylbenzamidin erkannt war, habe ich einen Versuch gemacht, um die Constitution der bei 230° schmelzenden Substanz von der Zusammensetzung $C_{14}H_{14}N_2O_2$, welche das Hauptproduct der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Benzamidin ist (vergl. Berichte XVII, 2005), aufzuklären. Diese in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht lösliche Substanz giebt nämlich mit salpetersaurem Silber einen Niederschlag, der nichts anderes als benzoësaures Silber ist[1]), es erschien deshalb nicht unmöglich, dass

[1]) Die wässrige Lösung der Verbindung $C_{14}H_{14}N_2O_2$ giebt auf Zusatz von salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag, während die Flüssigkeit

dieselbe das Ammoniumsalz des Dibenzamids ist $(C_6H_5CO)_2 . N . NH_4 = C_{14}H_{14}N_2O_2$. Ich habe deshalb das Ammoniumsalz des Dibenzamids darzustellen versucht. Da das Dibenzamid in kaltem Ammoniak wenig löslich ist, wurde es mit Ammoniak erwärmt und die beim Erkalten sich ausscheidenden seidenglänzenden Prismen, welche im Aeusseren einige Aehnlichkeit zeigten mit der Substanz $C_{14}H_{14}N_2O_2$, weiter untersucht. Thatsächlich besassen sie auch dieselbe Zusammensetzung wie jene (gefunden 11.61 pCt., berechnet 11.57 pCt. Stickstoff), aber es zeigte sich bald, dass sie nichts anderes waren als gewöhnliches Benzamid. Sie schmolzen bei 129° und zeigten in Bezug auf ihre Löslichkeit, ihr Vermögen, sich leicht zu verflüchtigen, absolut dasselbe Verhalten wie Benzamid. Also Dibenzamid geht schon beim Auflösen in warmem Ammoniak in Benzamid über. Obwohl die Lösung der Verbindung $C_{14}H_{14}N_2O_2$, aus alkalischer Flüssigkeit, die wiederholt erwärmt und abgedampft wurde, gewonnen worden war, erschien es doch nicht unmöglich, sie als Dibenzamid-Ammonium aufzufassen, weil die Flüssigkeit, aus welcher sie erhalten wurde, nicht so stark ammoniakalisch war, wie bei dem jetzigen Versuch. Es wurde deshalb diese Verbindung mit starkem Ammoniak längere Zeit gekocht, aber nach dem Erkalten der Flüssigkeit krystallisirte sie vollkommen unverändert in bei 230° schmelzenden Prismen wieder aus. Es muss deshalb die Annahme, in ihr das Ammoniumsalz des Dibenzamids zu sehen, fallen gelassen werden.

---

3. Einwirkung von Phenylcyanat und Phenylsenföl auf Amidine. Setzt man Phenylcyanat zu einer Lösung von salzsaurem Benzamidin und fügt alsdann Natronlauge hinzu, so erhält man nichts anderes als Diphenylharnstoff, das Benzamidin kommt bei dieser Anordnung des Versuchs überhaupt nicht zur Wirkung. Das erhaltene Product bildete sternenförmige gruppirte Prismen, schmolz bei 235° und lieferte 72.02 pCt. Kohlenstoff, 6.33 pCt. Wasserstoff und 13.96 pCt. Stickstoff, während für Diphenylharnstoff $C_6H_5NHCONHC_6H_5$, 73.6 pCt. Kohlenstoff, 5.66 pCt. Wasserstoff und 13.21 pCt. Stickstoff sich berechnen Wenn man hingegen salzsaures Benzamidin [1]) in wässeriger Lösung mit der

---

stark sauer wird und beim Neutralisiren mit Ammoniak weitere Mengen des Silbersalzes fallen lässt. Dieses Silbersalz zeigte sich stickstofffrei und gab bei einer Verbrennung 36.31 pCt., Kohlenstoff, 3.44 pCt. Wasserstoff und 46.71 pCt. Silber, während benzoësaures Silber 36.68 pCt. Kohlenstoff, 2.18 pCt. Wasserstoff und 47.16 pCt. Silber enthält.

[1]) An dieser Stelle möchte ich nachtragen, dass das salzsaure Benzamidin $C_6H_5C(NH)NH_2HCl$, aus Wasser und aus wässerigem Alkohol stets mit 2 Mol. Wasser krystallisirt, dass es aber das Krystallwasser schon beim Liegen über Schwefelsäure allmählich verliert. Das wasserhaltige Salz bildet grosse,

äquivalenten Menge Natronlauge versetzt und nun in kleinen Antheilen und unter stetem heftigen Schütteln weniger als die berechnete Menge Phenylcyanat hinzufügt, so verwandelt sich dieses momentan in eine kleinkrystallinische geruchlose Masse, welche völlig unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in heissem Alkohol ist und daraus in feinen wolligen Nadeln auskrystallisirt, leichter, aber unter Zersetzung, in heissem Eisessig sich löst. Sie schmilzt bei 172°. Wie die Analyse ergab addiren sich zwei Mol. Phenylcyanat zu einem Mol. Benzamidin zu einem Diureïd, so dass die Verbindung als Benzenyldiureïd zu benennen und ihr die Formel

$$C_6H_5 . C \begin{matrix} N . CO . NH . C_6H_5 \\ NH . CO . NH . C_6H_5 \end{matrix}$$

zu geben wäre.

Ber. für $C_{21}H_{18}N_4O_2$		Gefunden		
C	70.39	69.58	—	pCt.
H	5.03	5.15	—	»
N	15.64	15.46	15.43	»

Versucht man diese Verbindung aus heissem Eisessig, worin sie sich langsam aber reichlich löst, umzukrystallisiren, so erhält man feine Nadeln, welche bei 195—200° schmelzen und eine ganz andere Zusammensetzung besitzen: Gefunden 71.44 pCt. Kohlenstoff, 5.6 pCt. Wasser und 12.04 pCt. Stickstoff. Diese Zahlen passen am besten auf mit etwas Diphenylharnstoff verunreinigten Benzoylphenylharnstoff $C_6H_5 . C \begin{matrix} O \\ NH . CO . NHC_6H_5 \end{matrix}$ (berechnet Kohlenstoff = 70.0 pCt., Wasserstoff = 5.0 pCt., Stickstoff = 11.76 pCt.). Die Entstehung dieser Verbindung aus dem Diureïd ist leicht erklärlich, wenn man die leichte Abspaltbarkeit der Imidogruppe in den Amidinen berücksichtigt:

$$C_6H_5 . C \begin{matrix} N . CO . NHC_6H_5 \\ NH . CO . NHC_6H_5 \end{matrix} + H_2O = C_6H_5 . C \begin{matrix} O \\ NH.CO.NHC_6H_5 \end{matrix} + C_6H_5NHCONH_2.$$

Es würde demnach Monophenylharnstoff als zweites Product entstehen. Thatsächlich findet sich in den Mutterlaugen eine durch Zusatz

---

durchsichtige, glasglänzende, leicht in zollgrossen Individuen zu erhaltende, anscheinend orthorhombische Prismen, die bei ungefähr 72° schmelzen, aber durch Verlust des Krystallwassers ihren Schmelzpunkt bis 169° erhöhen. Das wasserhaltige Salz lieferte bei der Titration mit Silbernitrat 18.5 und 18.4 pCt. Chlor, während für das Salz $C_7H_8N_2 . HCl + 2H_2O$ sich 18.4 pCt. berechnen. Nach dem Trocknen zuerst bei 50°, schliesslich bei 100° verlor das Salz 18.69 pCt. Wasser (berechnet 18.70 pCt.) und sein Chlorgehalt zeigte sich nun gleich 22.6 pCt., genau gleich der für das wasserfreie Salz berechneten Menge.

von Wasser fällbare, in Alkohol leicht lösliche, leicht schmelzbare Substanz, zu deren Reindarstellung die zu Gebote stehende Menge zu gering war.

In bequemerer Weise lassen sich die Thioharnstoffe der Amidine gewinnen. Auch hier ist nur ein einziger Repräsentant der Körperklasse dargestellt worden. Phenylsenföl wurde zu einer wässerigen Lösung von salzsaurem Benzamidin gegeben, dann die Flüssigkeit mit so viel Alkohol versetzt, dass eine klare Lösung entstand, darauf die berechnete Menge 10 procentige Natronlauge hinzugefügt. Nach kurzer Zeit begannen gelbe Prismen sich abzuscheiden, die nach 24 stündigem Stehen der Flüssigkeit auf Zusatz von Wasser sich noch vermehrten. Aus Alkohol umkrystallisirt bilden sie stark glänzende gelbliche in den gebräuchlichen Lösungsmitteln weit leichter als das vorerwähnte Diureïd lösliche, bei 125° schmelzende Prismen von der Zusammensetzung $C_{14}H_{13}N_3S$, also Benzamidinthioharnstoff,

$$C_6H_5 . C\begin{matrix} NH \\ NH . CS . NHC_6H_5 \end{matrix}.$$

Die Substanz ist schwer verbrennbar.

	Berechnet	Gefunden
C	65.44	64.23 pCt.
H	5.10	5.52 »
N	16.47	17.06 »

Mit Diazoverbindungen vereinigen sich die Amidine in einfachem Verhältniss zu gemischten Diazokörpern. Setzt man zu einer Lösung von Diazobenzolchlorid eine Lösung von salzsaurem Benzamidin, so bleibt die Flüssigkeit klar, aber auf Zusatz von Natronlauge scheidet sich ein gelber Niederschlag aus, der am besten aus Aceton sich umkrystallisiren lässt und stark glänzende gelbe Prismen bildet, die wenig löslich in Alkohol und Benzol, ziemlich löslich in Aceton sind, bei 181° schmelzen und bei längerem Kochen mit Wasser unter Bildung von Phenol sich zersetzen.

	Gefunden	Ber. für Diazobenzolbenzamidin, $C_6H_5 . C\begin{matrix} NH \\ NH . N = N . C_6H_5 \end{matrix}$.
N	25.20	25.0 pCt.

Mit Chloral vereinigen sich die Amidine ohne Wasserabspaltung zu ziemlich stabilen Verbindungen. Setzt man zu einer concentrirten Lösung von salzsaurem Benzamidin die berechnete Menge Chloralhydrat und kohlensaures Kalium, so scheidet sich allmählich ein dickes Oel aus, welches auf Zusatz von Salzsäure zu salzsaurem Benzamidin und Chloralhydrat, auf Zusatz von Natronlauge zu Chloroform

u. s. w. zersetzt wird, dagegen durch kohlensaure Alkalien auch nach längerer Zeit bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert wird. Das Rohproduct musste analysirt werden und lieferte die für Benzamidinchloral, $C_6H_5C.(NH)NH_2.C_2HCl_3O$ [1]), stimmenden Zahlen:

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
Cl	39.9	39.89	—	pCt.
N	10.5	10.98	11.15	»

Versuche, Verbindungen von Amidinen mit anderen Aldehyden darzustellen, sind im Gange. Bisher ist nur aus Benzaldehyd und Benzamidin eine Verbindung in reinem Zustande gewonnen worden. Setzt man zu einem Gemisch von salzsaurem Benzamidin und Bittermandelöl etwas mehr als die berechnete Menge kohlensaures Kalium und so viel Alkohol, dass eine klare Lösung sich bildet, so scheidet sich nach etwa achttägigem Stehen der Mischung ein schweres, dickes Oel ab. Nach mehreren Wochen bilden sich auf und in dem Oel schön ausgebildete, glänzende, lange, durchsichtige Prismen, welche durch Waschen mit Aether von dem Oel befreit und ohne Weiteres analysirt wurden. Sie erwiesen sich als eine durch Wasserabspaltung aus Benzaldehyd und Benzamidin entstandene Verbindung, als Benzylidenbenzamidin, $C_6H_5.C\begin{cases}NH\\N=CH.C_6H_5\end{cases}$. In Wasser unlöslich, lösen sich die Krystalle schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol, sehr schwer in Aether, und schmelzen bei 152°. Durch verdünnte Salzsäure werden sie selbst beim Kochen kaum zersetzt. Dagegen zersetzen sie sich, wenn sie etwas über ihren Schmelzpunkt erhitzt werden, sehr leicht zu Kyanphenin.

	Ber. für $C_{14}H_{12}N_2$	Gefunden	
C	80.77	79.89	pCt.
H	5.77	5.84	»
N	13.46	13.41	»

Wie eben erwähnt zersetzt sich das Benzylidenbenzamidin sehr leicht zu Kyanphenin. Die Menge des auf diesem Wege entstehenden Kyanphenins ist sehr gross, so dass die bisherigen Versuche, die ich freilich nur in kleinem Maassstabe und mit nicht gewogenen Mengen

[1]) Beiläufig sei hier erwähnt, dass auch Benzoxamidin oder Benzenylamidoxim in gleicher Weise mit Chloral sich ohne Wasserabspaltung vereinigt und dabei eine bei 132—133° schmelzende, in schönen Prismen sich abscheidende Verbindung liefert von der Zusammensetzung $C_6H_5C(NOH)NH_2.C_2HCl_3O$ (gefunden 10.09 pCt. Stickstoff und 37.93 pCt. Chlor, berechnet 9.8 pCt. Stickstoff und 37.5 pCt. Chlor).

ausgeführt habe, mir die Ueberzeugung aufgedrängt haben, dass hier vielleicht das gesammte Molekül in Kyanphenin übergeht. Es würde aber dieser Uebergang nur unter Entwickelung von Wasserstoff möglich sein. Andernfalls müsste das Molekül zerfallen in $(C_6H_5CN)_n$ und $NH.CHC_6H_5$, und es wäre vielleicht möglich, letztere Verbindung bezw. ihre Derivate aufzufinden.

Erhitzt man das Benzylidenbenzamidin vorsichtig über freier Flamme, so beginnt es nach dem Schmelzen lebhaft aufzukochen. Dabei entsteht, wenn die Substanz nicht ganz trocken war, schwacher Geruch nach Ammoniak, bei Verwendung ganz trockener Substanz schwacher Geruch nach Benzonitril. Hört man mit dem Erhitzen auf, sobald die Gasentwickelung zu Ende ist, so erstarrt die Masse in kürzester Zeit und zeigt sich nun wenig löslich in Alkohol, ziemlich leicht in heissem Toluol, aus welchem sie umkrystallisirt wurde. Sie schmilzt bei 230° und ergab in der Analyse den für Kyanphenin stimmenden Stickstoffgehalt:

	Gefunden	Ber. für $(C_7H_5N)_x$
N	13.64	1359 pCt.

Ich habe weitere Versuche bereits begonnen, welche Aufklärung über den Verlauf der Reaction verschaffen sollen [1]).

Schliesslich seien einige Salze des Benzamidins erwähnt, die bei verschiedenen, zu anderen Zwecken angestellten Versuchen erhalten wurden.

Das brenztraubensaure Salz, $C_7H_8N_2.C_3H_4O_3$, scheidet sich beim Vermischen concentrirter Lösungen von brenztraubensaurem Alkali und salzsaurem Benzamidin in seideglänzenden Blättchen aus. Es ist ziemlich schwer in Wasser löslich. Beim Kochen mit Wasser erhält man daraus Benzamid. Es schmilzt bei 177°.

Gefunden: 13.3 pCt. N, berechnet für $C_7H_8N_2.C_3H_4O_3$ 13.46 pCt. Stickstoff.

Monochloressigsaures Benzamidin, $C_7H_8N_2.C_2H_3ClO_2$, entsteht leicht beim Neutralisiren einer mit salzsaurem Benzamidin ver-

---

[1]) Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, dass die bisherige beste Darstellungsmethode des Kyanphenins nicht die in Beilstein's Handbuch angegebene ist, sondern folgende. Wie früher bereits mitgetheilt, zersetzen sich die freien Benzimidoäther allmählich in Alkohol und Kyanphenin. Man erhält deshalb Kyanphenin am besten, wenn man Benzonitril mit absolutem Alkohol in äquimolecularen Mengen mischt, in die Mischung etwas mehr als 1 Molekül gut getrocknetes Salzsäuregas leitet, und das nach 24—48 Stunden zur prachtvollen Krystallmasse erstarrte Reactionsproduct in concentrirte Natronlauge einträgt. Das aufschwimmende, allenfalls mit Hülfe von Aether abgehobene Oel lässt beim Stehen das Kyanphenin in sehr schönen, stark lichtbrechenden, durchsichtigen, gut ausgebildeten, langen Prismen allmählich sich ausscheiden.

setzten Lösung von Monochloressigsäure mit Natronlauge und scheidet sich als ein sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser aber durch heisses Wasser allmählich zersetzbares, in weissen Blättchen krystallisirendes Salz aus.

	Berechnet	Gefunden.
C	50.35	49.00 pCt.
H	5.13	5.06 »
N	13.05	12.69 »
Cl	16.55	16.66 »

Trichlormilchsaures Benzamidin, $C_7H_8N_2 . C_3H_3Cl_3O_3$, in gleicher Weise durch Neutralisiren einer mit salzsaurem Benzamidin versetzten Lösung von Trichlormilchsäure als ein in weissen Blättchen sich abscheidender Niederschlag zu erhalten, ist äusserst schwer in kaltem Wasser löslich, löst sich in heissem Wasser und zersetzt sich beim Kochen mit Wasser glatt in salzsaures Benzamidin, Kohlensäure und Dichloraldehyd:

$$C_7H_8N_2 . C_3H_3Cl_3O_3 = C_7H_8N_2 . HCl + CO_2 + C_2H_2Cl_2O.$$

(Gefunden: 8.67 pCt., berechnet 8.93 pCt. Stickstoff.)

Von den Zersetzungsproducten ist die Kohlensäure und der Dichloraldehyd nur qualitativ nachgewiesen worden, das salzsaure Benzamidin aber in reinem Zustande dargestellt und analysirt worden:

Gefunden: Cl = 18.53, 18.13 pCt., berechnet für $C_6H_5C(NH)NH_2 . HCl + 2H_2O$: Cl = 18.4 pCt.

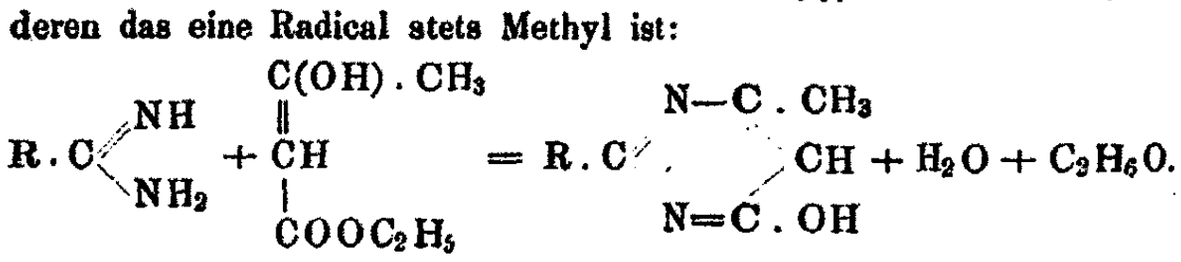
---

312. A. Pinner: Ueber Pyrimidine.

[Fünfte Mittheilung.]

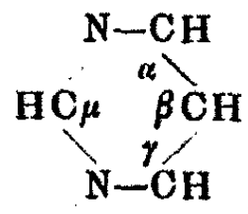
(Vorgetragen vom Verfasser.)

In meinen bisherigen Mittheilungen [1]) über diese Körperklasse sind nur solche Verbindungen beschrieben worden, welche sich durch die Einwirkung von Acetessigäther auf die Amidine bilden. Man sieht leicht, dass sich hierbei disubstituirte Oxypyrimidine bilden, bei deren das eine Radical stets Methyl ist:



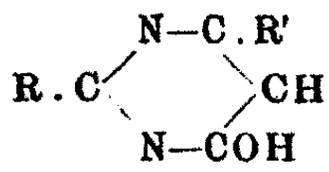
[1]) Vergl. diese Berichte XVII, 2519; XVIII, 759, 2845; XX, 2361.

Schon vor mehr als einem Jahre habe ich in einer Sitzung der Gesellschaft mündlich mitgetheilt, dass ich meine Untersuchung dahin erweitert habe, dass ich Methylacetessigäther und Benzoylessigäther auf Amidine habe einwirken lassen, um einerseits trisubstituirte Oxypyrimidine, andererseits solche Disubstitute des Pyrimidins darzustellen, bei welchen die Methylgruppe durch Phenyl ausgetauscht ist. Neuerdings habe ich das Untersuchungsgebiet noch weiter ausgedehnt. Betrachtet man nämlich die der Gesammtklasse zu Grunde gelegte Verbindung, das Pyrimidin, so sieht man leicht, dass stets drei Isomere möglich sein müssen, wenn ein H durch irgend ein Radical ausgetauscht wird.

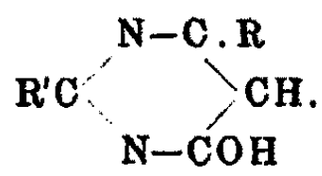


Der Ersatz des H: 1) am μC, 2) α oder γC, welche beide vorläufig als gleichwerthig betrachtet werden müssen, und 3) am βC liefert die drei verschiedenen monosubstituirten Pyrimidine.

Nun ist aber in allen Verbindungen, die ich mit Hülfe meiner Reaction bisher dargestellt habe, das H am γC durch OH ersetzt, ausserdem aber sind das H am μC und das H am αC durch irgend welche Radicale ausgetauscht. In diesem Falle müssen, sobald diese beiden Radicale verschieden sind, stets 2 Isomere entstehen, je nachdem R am μC [1]) und R' am αC oder umgekehrt sich befinden:

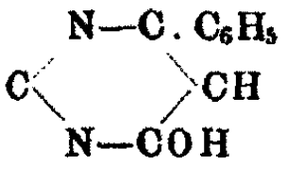


und



Da man nun die Constitution der entstehenden Verbindung genau kennt, lässt sich der Einfluss der Stellung des Radicals genau verfolgen. So erhält man aus Benzamidin $C_6H_5 . C\begin{cases} NH \\ NH_2 \end{cases}$ und Acetessigäther das Phenylmethyloxypyrimidin

aus Acetamidin $CH_3 . C\begin{cases} NH \\ NH_2 \end{cases}$ und Benzoylessigäther das Methylphenyloxypyrimidin



beide einander isomer.

---

[1]) μC (von $\mu\acute{\varepsilon}\sigma o\varsigma$) das zwischen den beiden N befindliche C.

Ebenso entstehen isomere Verbindungen, wenn auch der Wasserstoff des βC durch ein Radical vertauscht wird, sobald die drei substituirenden Gruppen nicht sämmtlich unter einander identisch sind, wie durch folgendes Beispiel erläutert wird:

Propionamidin $C_2H_5 . C\begin{matrix}NH\\NH_2\end{matrix}$ und Methylacetessigäther geben die Verbindung $C_2H_5 . C\begin{matrix}N-C.CH_3\\N-COH\end{matrix}C.CH_3$ »Aethyldimethyloxypyrimidin«, dagegen Acetamidin $CH_3 . C\begin{matrix}NH\\NH_2\end{matrix}$ und Aethylacetessigäther die Verbindung $CH_3 . C\begin{matrix}N-C.CH_3\\N-COH\end{matrix}C.C_2H_5$ »Dimethyläthyloxypyrimidin«, beide einander isomer. Die dritte Isomere, $CH_3 . C\begin{matrix}N-C.C_2H_5\\N-COH\end{matrix}C.CH_3$ »Methyläthylmethyloxypyrimidin« würde mit Leichtigkeit aus Acetamidin und Propionylpropionsäureäther zu gewinnen sein.

Bei der grossen Zahl der so entstehenden Isomeren halte ich es für das Gerathenste, die Verbindungen so zu bezeichnen, dass zuerst das Radical am μC, dann das Radical am αC u. s. w. genannt wird. Da nämlich das zwischen den beiden N befindliche Kohlenstoffatom, das μC, stets statt H ein Radical enthält, dürfte die vorgeschlagene Bezeichnungsweise vorläufig am einfachsten die Constitution der Verbindung erkennen lassen.

Bisher habe ich neben monosubstituirten Acetessigäthern: Methyl-, Aethyl-, Benzylacetessigäther, noch Benzoylessigäther und Oxalessigäther in den Kreis meiner Untersuchungen gezogen, weil mir diese Verbindungen am leichtesten zugänglich, nämlich ausser Benzylessigäther bei Kahlbaum käuflich waren. In neuester Zeit ist mir durch Hrn. Dr. v. Gerichten in liebenswürdigster Weise eine Anzahl von Ketonsäuren und einige Diketone in grösserer Menge zur Verfügung gestellt, ausserdem die Zusage gemacht worden, Ketonsäuren und Diketone für mich in der Fabrik von Meister, Lucius & Brüning anfertigen lassen zu wollen. Ich spreche Hrn. Dr. v. Gerichten auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank dafür aus.

Ausser den substituirten Acetessigäthern und den diesen analog zusammengesetzten Ketonsäureäthern habe ich noch die Einwirkung anderer Ketonsäuren, wie Pyrotraubensäure, Lävulinsäure, ferner vor-

läufig nur eines Diketons, des Benzils, auf Amidine zu studiren begonnen. Dabei hat sich vorläufig herausgestellt, dass die Reaction nicht in dem Sinne erfolgt wie beim Acetessigäther, jedoch hoffe ich durch Veränderung der Bedingungen und der Ketonsäuren bezw. der Diketone zu günstigeren Resultaten zu gelangen.

Wie in den früheren Abhandlungen über denselben Gegenstand auseinander gesetzt worden ist, kann die Bildung der Pyrimidine am leichtesten durch Einwirkung der substituirten Essigäther in ihrer zweiten Form, als $R-COH=CH-CO_2C_2H_5$, erklärt werden. Alsdann durften aber die disubstituirten Acetessigäther, z. B., Diäthylacetessigäther auf Amidine im Allgemeinen nicht einwirken. Thatsächlich erhält man aus Diäthylacetessigäther und salzsaurem Benzamidin nach Zusatz von Natronlauge kein Pyrimidin, sondern das Benzamidin wird lediglich allmählich in Benzamid übergeführt. Jedoch möchte ich dieses eine negative Resultat noch nicht als definitiven Beweis für die Unmöglichkeit, aus disubstituirten Acetessigäthern und Amidinen pyrimidinartige Verbindungen zu erhalten, erachten, weil bei schlecht geleiteten Versuchen auch in vielen anderen Fällen Benzamid statt der erwarteten Condensationsproducte sich bildet, und die Bedingungen, unter denen ein unzweifelhaft sicheres Resultat erwartet werden kann, noch nicht klar erkannt sind. Denn das Benzamidin, welches bei allen diesen Reactionen aus seinem salzsauren Salz in Freiheit gesetzt werden muss, ist an sich ein leicht zersetzlicher Körper und liefert bei Gegenwart von Wasser in kurzer Zeit Benzamid.

Die Darstellung der Pyrimidine geschieht im Allgemeinen in der Weise, dass das salzsaure Salz eines Amidins, Acetessigäther oder dessen Derivate oder analog constituirte Ketonsäureäther und 10procentige Natronlauge in äquimolecularen Mengen mit einander vermischt werden. Dabei findet in den meisten Fällen anfangs klare Lösung statt, allmählich scheidet sich ein schweres Oel aus, wahrscheinlich ein Zwischenproduct, welches ich bis jetzt noch nicht näher untersucht habe, das aber im Verlauf von circa 8 Tagen erstarrt. Nur bei den niederen Gliedern der alliphatischen Amidine, dem Acetamidin und Propionamidin, und Acetessigäther bezw. dessen Methyl- und Aethylderivat, sind die sich bildenden Pyrimidine zu leicht löslich, um sich abscheiden zu können.

Ich glaube auch aus meinen bisherigen Erfahrungen den Schluss ziehen zu dürfen, dass die Bildung von Pyrimidinen aus diesen letztgenannten Amidinen und substituirten Acetessigäthern nicht so leicht erfolgt, wie bei den aromatischen Amidinen, während umgekehrt Benzoylessigäther, Oxalessigäther, also diejenigen substituirten Essigäther, welche saurer sind als der Acetessigäther und namentlich als die alkylsubstituirten Acetessigäther, mit grösserer Leichtigkeit Pyri-

midine zu liefern scheinen, als diese. Bisher wurden leichtlösliche Pyrimidine in der Weise gewonnen, dass die Lösung nach 14tägigem Stehen auf dem Wasserbade eingedampft wurde, wodurch durch Verflüchtigung des Pyrimidins ein nicht unbeträchtlicher Verlust entsteht, und der Rückstand mit Aether, oder Aceton, oder Benzol ausgezogen wurde. Die Ausbeute an Pyrimidin ist deshalb bei den niederen Gliedern der alliphatischen Reihe nicht so günstig, wie bei den aromatischen Verbindungen, bei denen sie der berechneten Menge nahe kommt. Die weitere Reinigung der Pyrimidine ist sehr leicht durch einmaliges Umkrystallisiren zu bewirken, in vielen Fällen ist das Rohproduct schon analysenrein.

Ein erhöhtes Interesse gewähren die aus Oxalessigäther und Amidinen erhaltenen Condensationsproducte, welche zuletzt beschrieben werden sollen.

A. Aus Acetamidin dargestellte Pyrimidine:

1. Dimethyloxypyrimidin, $CH_3.C\begin{matrix}N-C.CH_3\\N-COH\end{matrix}CH.$

Diese aus Acetamidin und Acetessigäther zu erhaltende Verbindung [1]), welche in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln äusserst leicht löslich ist und bei 192° schmelzende lange Nadeln bildet, verbindet sich wie alle Pyrimidine sowohl mit Säuren wie mit Basen. Da die Metallsalze der Oxypyrimidine sich im Allgemeinen schwer in reinem Zustande darstellen lassen, so mag das Silbersalz [2]) dieses Oxypyrimidins hier Erwähnung finden, welches $C_6H_7N_2OAg$ zusammengesetzt ist und als weisser krystallinischer Niederschlag erhalten wird, wenn Dimethyloxypyrimidin mit etwas überschüssigem Ammoniak und mit Silbernitrat versetzt wird. Das Salz ist leicht in Salpetersäure und in Ammoniak löslich und ziemlich lichtbeständig.

(Gefunden 46.2 pCt. Silber, berechnet 46.7 pCt.).

Ferner konnte der Aethyläther des Dimethyloxypyrimidins $CH_3.C\begin{matrix}N-C.CH_3\\N-C.OC_2H_5\end{matrix}CH$ mit Leichtigkeit gewonnen werden. Es ist diese Thatsache darum erwähnenswerth, weil Wollner a. a. O. den Methyläther darzustellen vergeblich versucht hat. Der Grund liegt

[1]) Vergl. diese Berichte XVIII, 2847, ferner »über die Oxybase des Kyanmethins« von R. Wollner, Journ. für prakt. Chem., N. F., 29, 131.

[2]) Vergl. übrigens E. v. Meyer, Journ. für prakt. Chem. 27, 155. Dieses Salz war lange bevor E. v. Meyer die Identität seiner von den Kyanverbindungen sich herleitenden »Oxybasen« mit den Oxypyrimidinen nachgewiesen hatte, dargestellt worden.

einfach darin, dass die Oxypyrimidine phenolartige Verbindungen sind und deshalb nur in ihren Alkalisalzen leicht ätherificirt werden können.

Setzt man zu Dimethyloxypyrimidin die berechnete Menge alkoholischer Kalilauge und überschüssiges Bromäthyl und erhitzt die Masse im geschlossenen Rohr mehrere Stunden auf 100°, so ist die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit einer reichlichen Krystallmasse durchsetzt, die neben Bromkalium leicht andere Krystalle erkennen lässt. Bei schwachem Erwärmen lösen sich diese Krystalle auf. Es wurde deshalb das Reactionsproduct nach dem Erwärmen vom Bromkalium durch Filtration getrennt und die beim Erkalten sich abscheidenden kleinen zu Warzen vereinigten Prismen weiter untersucht. Sie stellten sich als das bromwasserstoffsaure Salz des Dimethyloxypyrimidinäthyläthers, $C_6H_7N_2OC_2H_5 . HBr$, heraus. Sehr leicht in Wasser und heissem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol löslich, zersetzt sich das Salz beim Erwärmen ohne zu schmelzen in hoher Temperatur. Seine Analyse lieferte folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_6H_7N_2OC_2H_5 . HBr$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	41.20	41.25	40.5 pCt.
H	5.58	— [1])	5.6 »
Br	34.33	34.53	— »
N	12.01	11.84	— »

Aus diesem Salz wurde der freie Aether dargestellt, indem die wässerige Lösung desselben mit concentrirter Natronlauge versetzt und die klar gebliebene Flüssigkeit mit Aether ausgezogen wurde.

Die ätherische Lösung wurde vom Aether befreit und der Rückstand destillirt. So wurde ein bei 258—260° siedendes, langsam erstarrendes, und dann lange, weisse, bei 55° schmelzende Prismen bildendes Oel erhalten, dessen Zusammensetzung durch die Stickstoffbestimmung als genügend festgestellt erachtet werden kann.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_7N_2OC_2H_5$
N	18.19	18.42 pCt. [2])

2. Trimethyloxypyrimidin, $CH_3 . C\begin{matrix} N—C . CH_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ N—COH \end{matrix}\!\!>C . CH_3$

Acetamidin wird mit Methylacetessigäther und etwas mehr als der berechneten Menge Natronlauge etwa 14 Tage zusammenstehen

[1]) Die Wasserstoffbestimmung ging verloren.

[2]) Auch dieser Aether war bereits dargestellt, bevor die Identität der Pyrimidine mit den »Oxybasen« der Kyanverbindungen mir bekannt war. Auf etwa bei Abwesenheit von Kaliumhydrat und bei hoher Temperatur entstehende isomere Aether habe ich deshalb nicht geprüft.

gelassen, alsdann die Flüssigkeit auf ein kleines Volumen abgedampft und erkalten gelassen. Es scheidet sich als eine aus langen seidenglänzenden Nadeln bestehende zusammenhängende Krystallkruste aus, kann leicht von der Mutterlauge getrennt und durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Benzol und Ligroïn gereinigt werden. Es ist leicht löslich in Wasser, wenn auch nicht so leicht wie die Dimethylverbindung, sehr leicht löslich namentlich in der Wärme in Alkohol, Aether, Benzol, sehr schwer in Petroleumäther, schmilzt bei 168° und scheint fast unzersetzt destillirbar zu sein. Es gleicht in seinem Verhalten zu Säuren und Basen dem Dimethyloxypyrimidin. Die Analyse gab zweifelhaftes Resultat.

	Gefunden	Berechnet
N	19.15	20.29 pCt.

3. Dimethyläthyloxypyrimidin, $CH_3 . C\begin{matrix} N—C . CH_3 \\ N—COH \end{matrix} C . C_2H_5$.

Salzsaures Acetamidin wurde mit der berechneten Menge Aethylacetessigäther und Natronlauge zusammengebracht und, da keine klare Lösung entstand, Alkohol in kleinen Antheilen hinzugefügt, bis die Flüssigkeit klar geworden war. Nach dreitägigem Stehen wurde bis auf ein kleines Volumen verdampft, die nach dem Erkalten ausgeschiedene aus langen Nadeln bestehende Krystallkruste abgehoben und aus Benzol umkrystallisirt. Es ist leicht in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, weniger in Petroleumäther löslich und schmilzt bei 146°. Die Stickstoffbestimmung ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{12}N_2O$
N	17.27	18.42 pCt. [1])

4. Methylphenyloxypyrimidin, $CH_3 . C\begin{matrix} N—C . C_6H_5 \\ N—COH \end{matrix} CH$.

Diese mit Phenylmethyloxypyrimidin isomere Verbindung bildet sich aus Acetamidin und Benzoylessigäther. Salzsaures Acetamidin wurde in wenig Wasser gelöst, Benzoylessigäther hinzugefügt und die berechnete Menge Natronlauge zugesetzt. Da der Aether sich nicht

[1]) Ich muss es für den Augenblick unentschieden lassen, ob das Trimethyloxypyrimidin und das Dimethyläthyloxypyrimidin, welche ich dargestellt habe, in reinem Zustande sich befinden, weshalb ich auch die Angaben über ihre Schmelzpunkte nur mit allem Vorbehalt machen kann. Da ich die Absicht habe, alle diese Pyrimidine in etwas grösserer Menge darzustellen, um Derivate von ihnen zu bereiten, werde ich später darauf zurückkommen.

klar löste, wurde Alkohol bis zur klaren Lösung zugegeben. Nach 24 stündigem Stehen hatte sich am Boden ein dickes Oel abgeschieden, welches allmählich sich verringerte, um nach mehreren Tagen einer reichlichen Krystallisation Platz zu machen. Aus der Mutterlauge gewinnt man durch Eindampfen und Ansäuern mit Essigsäure noch etwas von der Substanz. Aus Alkohol, worin sie sehr schwer in der Kälte, ziemlich in der Hitze löslich ist, krystallisirt sie in langen feinen Nadeln, die bei 238° schmelzen und leicht in Mineralsäuren und in Alkalien sich lösen.

Die Stickstoffbestimmung bestätigte die erwartete Zusammensetzung $C_{11}H_{10}N_2O$.

	Gefunden	Berechnet
N	14.61	15.05 pCt.

B. Aus Propionamidin dargestellte Pyrimidine.

1. Aethylmethyloxypyrimidin, $C_2H_5.C\begin{matrix}N-C.CH_3\\ \\ N-C.OH\end{matrix}CH.$

Aus dieser schon früher beschriebenen Verbindung, welche bei 160° schmilzt, wurde der Aethyläther auf dieselbe Weise dargestellt, wie aus dem Dimethyloxypyrimidin. Auch hier erhält man zunächst das bromwasserstoffsaure Salz des Aethers, aus welchem durch Natronlauge der Aether frei gemacht und mit Aethyläther ausgeschüttelt werden kann. Ich habe es bisher nicht in ganz reinem Zustande erhalten und werde später darüber berichten.

Da ich im Besitze einer grösseren Menge von Aethylmethyloxypyrimidin gewesen bin, habe ich auch die sauerstofffreie Base darzustellen gesucht. Nach den Erfahrungen, welche ich beim Phenylmethyloxypyrimidin gemacht hatte[1]), war der einzige Weg, das Oxypyrimidin zu reduciren, die Destillation desselben über erhitzten Zinkstaub. Es wurde deshalb das Oxypyrimidin mit der etwa 15fachen Menge Zinkstaub vermischt, in eine Verbrennungsröhre gebracht und eine etwa 10 cm lange Schicht Zinkstaub noch vorgelegt, und nachdem die Röhre zu einer abwärts gebogenen Verjüngung ausgezogen war, langsam wie bei gewöhnlicher Verbrennung die Röhre bis zum sehr schwachen Glühen erhitzt. Neben wenig Wasser destillirte ein narkotisch riechendes Oel über, welches bei 160° siedet, in einem feuchten Gefässe anscheinend durch Hydratbildung zu langen weissen Prismen erstarrt und fast nur äusserst leicht lösliche, meist zerfliess-

[1]) Vergl. diese Berichte XVIII, 2849. Uebrigens sind auch diese Versuche bereits abgeschlossen gewesen, bevor Hr. v. Meyer die Identität seiner »Oxybasen« mit den Oxypyrimidinen nachgewiesen hatte.

liche Salze bildet. Nur das Chlorquecksilber- und das Chlorzinkdoppelsalz sind schwer löslich und bilden körnige, weisse Kryställchen. Die Analyse bestätigte das Vorhandensein von Aethylmethylpyrimidin, $C_2H_5.C\begin{matrix}N-C.CH_3\\ \diagup \quad \diagdown\\ N-CH\end{matrix}CH.$

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	
C	68.85	68.3	69.25	—	pCt.
H	8.2	8.4	7.97	—	»
N	22.95	23.5	23.19	23.4	»

Leider ist die Ausbeute so gering, dass das Material nur zu wenigen Versuchen reichte. In der Hoffnung, dieses Pyrimidin oxydiren zu können, habe ich bei einem Vorversuche das mit Platinchlorid versetzte salzsaure Salz, da das Platindoppelsalz wegen seiner Leichtlöslichkeit doch nicht in reinem Zustande zu erhalten war, mit mässig verdünnter Salpetersäure erwärmt und dabei eine gelbe, pulverige, aschenfreie Ausscheidung erhalten. Dieses Pulver liess sich bei wiederholten Versuchen immer wieder gewinnen, wenn die gleichen Bedingungen eingehalten worden waren, nämlich Lösen der Base in Salzsäure, Zusatz von etwas Platinchlorid und verdünnter Salpetersäure und längeres Digeriren der Flüssigkeit in einem kleinen Becherglase. Nach mehreren Stunden trat, wenn die genügende Concentration erreicht war, Gasentwicklung und Abscheidung des gelben Pulvers ein. Leider stand mir nur so wenig von der sauerstofffreien Base zur Verfügung, dass ich das gelbe Pulver nicht mit Sicherheit durchanalysiren konnte. Die Analysen sind auch mit einiger Schwierigkeit auszuführen, da die gelbe Substanz beim Erhitzen explodirt. Die Verbindung enthält Chlor und nach den vorhandenen Bestimmungen ist es mehr als wahrscheinlich, dass sie $C_7H_7N_2Cl_2NO_2$ zusammengesetzt und als Dichlornitroäthylmethylpyrimidin aufzufassen ist:

	Berechnet	Gefunden
C	35.6	35.9 pCt.
H	3.0	4.3 »
Cl	30.1	30.26 »

2. Aethyldimethyloxypyrimidin, $C_2H_5.C\begin{matrix}N-C.CH_3\\ \diagup \quad \diagdown\\ N-COH\end{matrix}C.CH_3.$

Salzsaures Propionamidin, in wenig Wasser gelöst, wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Methylacetessigäther und so viel Natronlauge versetzt, dass der Methylacetessigäther fast völlig gelöst war und drei Tage lang stehen gelassen. Alsdann wurde die

Flüssigkeit auf dem Wasserbade verdampft, der Rückstand mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung vom Aether befreit und das zurückbleibende Pyrimidin aus Benzol umkrystallisirt. Es bildet lange, weisse, seidenglänzende, sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether, ziemlich leicht in Benzol, schwer in Petroleumäther lösliche Nadeln, die bei 165° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{12}N_2O$
N	18.36	18.42 pCt.

Die Verbindung ist isomer, nicht identisch mit der von Riess und E. v. Meyer[1]) aus Kyanmethäthin dargestellten »Oxybase«, deren Schmelzpunkt zu 150° angegeben ist, ebenso mit dem oben erwähnten Dimethyläthyloxypyrimidin.

3. Aethylmethyläthyloxypyrimidin, $C_2H_5 . C\begin{matrix} N-C.CH_3 \\ N-COH \end{matrix}\!\!>C.C_2H_5$,

ist genau in derselben Weise dargestellt worden wie Dimethyläthyloxypyrimidin. Es bildet lange seidenglänzende Nadeln, ist in Wasser etwas weniger leicht löslich wie die nächst niedere homologe Verbindung, verhält sich aber im Uebrigen genau wie diese. Es schmilzt bei 135°.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{14}N_2O$
N	16.71	16.87 pCt.

Der Körper ist isomer der aus dem Kyanäthin von E. v. Meyer dargestellten, bei 156° schmelzenden »Oxybase«, deren Constitution er selbst vor Kurzem[2]) als Diäthylmethyloxypyrimidin,

$C_2H_5 . C\begin{matrix} N-C.C_2H_5 \\ N-COH \end{matrix}\!\!>C.CH_3$, nachgewiesen hat. Die dritte isomere Verbindung, das Methyldiäthyloxypyrimidin könnte durch Einwirkung von Acetamidin auf Propionylbuttersäureäther gewonnen werden. Es ist bis jetzt unbekannt.

4. Aethylphenyloxypyrimidin, $C_2H_5 . C\begin{matrix} N-C.C_6H_5 \\ N-C.OH \end{matrix}\!\!>CH.$

Diese Verbindung ist genau so wie das Methylphenyloxypyrimidin dargestellt worden. Es ist sehr wenig in Wasser, sehr schwer in kaltem, ziemlich schwer in heissem Alkohol löslich und krystallisirt

[1]) Journ. für prakt. Chem. 31, 115; 39, 267.
[2]) Journ. für prakt. Chem. 39, 156.

daraus beim Erkalten in langen, dünnen, stark glänzenden, bei 238° schmelzenden Nadeln.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{12}N_2O$
N	14.11	14.0 pCt.

Die isomere, aus Benzamidin und Propionylessigäther darstellbare Verbindung ist noch nicht bekannt.

C. Aus Phenylacetamidin dargestellte Pyrimidine.

Das salzsaure Phenylacetamidin, $C_6H_5.CH_2.C\begin{matrix}NH\\NH_2\end{matrix}HCl$, welches zuerst von Bernthsen[1]) aus Phenylacetthiamid, später auf meine Veranlassung auf dem viel bequemeren Wege der Zersetzung der Imidoäther durch Ammoniak von Luckenbach[2]) dargestellt und beschrieben worden ist, gehört wegen der bequemen Darstellbarkeit des Benzylcyanids zu den am leichtesten zu gewinnenden Amidinen. Ich habe es deshalb in den Kreis meiner Versuche mit hineingezogen.

1. Benzylmethyloxypyrimidin, $C_6H_5.CH_2.C\begin{matrix}N-C.CH_3\\N-COH\end{matrix}CH.$

Salzsaures Phenylacetamidin wurde mit der äquivalenten Menge Acetessigäther und Natronlauge versetzt und dann so viel Alkohol hinzugefügt, dass eine klare Flüssigkeit entstand. Nach mehrtägigem Stehen, während welcher Zeit eine reichliche Krystallisation sich ausgeschieden hatte, wurde zur sicheren Beendigung der Reaction noch einige Stunden im Wasserbade erwärmt und die nach dem Erkalten ausgeschiedene Krystallmasse aus Wasser umkrystallisirt.

So wurden lange Prismen erhalten, welche wenig in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser, leicht in Alkohol löslich sind, bei 175° schmelzen und die Zusammensetzung $C_{12}H_{12}N_2O$ besitzen.

	Gefunden	Berechnet
N	14.23	14.0 pCt.

2. Benzyldimethyloxypyrimidin, $C_6H_5.CH_2.C\begin{matrix}N-C.CH_3\\N-C.OH\end{matrix}C.CH_3.$

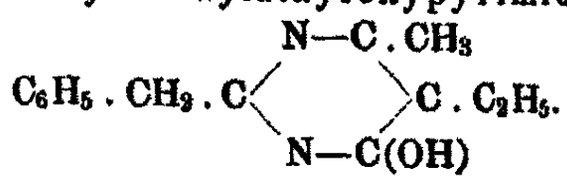
Die Darstellung dieser Verbindung geschah ebenso wie die der vorhergehenden. Auch hier wurde die ausgeschiedene Krystallmasse aus Wasser umkrystallisirt. Es ist in Wasser leichter löslich wie die

[1]) Ann. Chem. Pharm. 184, 321.
[2]) Diese Berichte XVII, 1423.

vorhergehende Verbindung, sehr leicht in Alkohol und Aether und schmilzt bei 181°. Seine Zusammensetzung ist $C_{13}H_{14}N_2O$:

	Gefunden	Berechnet
N	13.38	13.1 pCt.

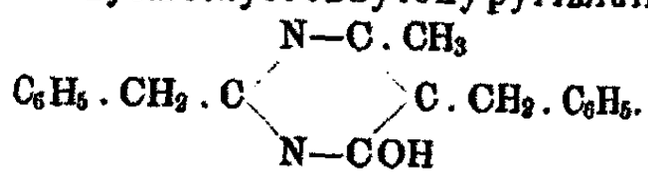
3. Benzylmethyläthyloxypyrimidin,



Setzt man zu einer concentrirten Lösung von salzsaurem Phenylacetamidin, Aethylacetessigäther und Natronlauge in äquivalenten Mengen und so viel Alkohol, dass eine klare Lösung entsteht, so scheidet sich nach mehreren Tagen am Boden des Gefässes ein Oel ab, welches allmählich erstarrt und aus Alkohol umkrystallisirt lange seidenglänzende, dünne Nadeln bildet, die bei 193.5° schmelzen. In Bezug auf seine Löslichkeit verhält es sich wie die vorhergehende Verbindung. Seine Zusammensetzung $C_{14}H_{16}N_2O$ wurde durch die Stickstoffbestimmung bestätigt.

	Gefunden	Berechnet
N	12.49	12.28 pCt.

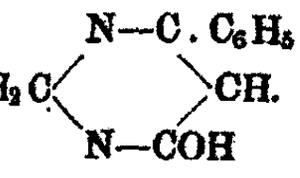
4. Benzylmethylbenzyloxypyrimidin,



Setzt man zu einer concentrirten Lösung von salzsaurem Phenylacetamidin Benzylacetessigäther und Natronlauge in berechneter Menge, so scheidet sich in wenigen Minuten ein harter Krystallkuchen ab. Nach einigen Tagen wurde die Flüssigkeit von der Krystallmasse getrennt und letztere aus Alkohol umkrystallisirt. So wurden lange, feine, verfilzte Nadeln erhalten, welche bei 192° schmelzen und nicht in Wasser, sehr schwer in kaltem, schwer in heissem Alkohol, leicht in Alkalien und in Säuren löslich sind.

Die Analyse lieferte die für die Zusammensetzung $C_{19}H_{16}N_2O$ erwartete Menge Stickstoff:

	Gefunden	Berechnet
N	9.71	9.65 pCt.

5. Benzylphenyloxypyrimidin, 

Salzsaures Phenylacetamidin mit der berechneten Menge Benzoylessigäther und Natronlauge versetzt scheidet nach kurzer Zeit eine

Krystallmasse ab. Auch hier wurde die Weiterbearbeitung der Reactionsmasse erst nach mehreren Tagen unternommen. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet die Verbindung dünne zu Warzen vereinigte Nadeln, welche kaum in Wasser, leicht in warmem Alkohol löslich sind und bei 233° schmelzen.

Die Zusammensetzung $C_{17}H_{14}N_2O$ wurde durch die Stickstoffbestimmung bestätigt:

	Gefunden	Berechnet
N	11.07	10.68 pCt.

D. Aus Benzamidin dargestellte Pyrimidine.

1. Das aus Benzamidin und Acetessigäther zu gewinnende Phenylmethyloxypyrimidin, $C_6H_5.C\begin{matrix}N-C.CH_3\\ \\ N-C.OH\end{matrix}CH$, ist bereits früher[1]) ausführlich beschrieben worden. Es schmilzt bei 216° und ist isomer dem oben bei 238° schmelzenden Methylphenyloxypyrimidin,

$$CH_3.C\begin{matrix}N-C.C_6H_5\\ \\ N-C.OH\end{matrix}CH.$$

2. Phenyldimethyloxypyrimidin, $C_6H_5.C\begin{matrix}N-C.CH_3\\ \\ N-C.OH\end{matrix}C.CH_3$,

wurde durch 14 tägiges Stehenlassen von salzsaurem Benzamidin, Methylacetessigäther und Natronlauge, wobei es sich allmählich ausgeschieden hatte, dargestellt. Da hierbei Natronlauge im Ueberschuss angewandt worden war, wurde schliesslich die Masse mit Essigsäure schwach angesäuert, nach 24 Stunden der Niederschlag gesammelt und aus mässig verdünnter Essigsäure umkrystallisirt.

Es bildet lange, weisse Nadeln, ist sehr schwer in kaltem, ziemlich schwer in heissem Wasser, leichter in verdünnter Essigsäure, sehr leicht in Alkohol, Eisessig, in Alkalien und in Mineralsäuren löslich. Es schmilzt bei 203°.

Seine Zusammensetzung ist $C_{12}H_{12}N_2O$[2]).

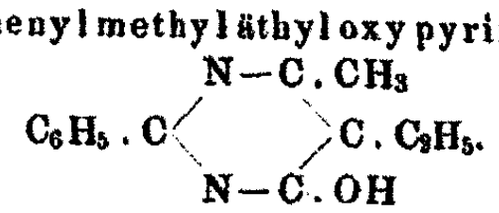
---

[1]) Diese Berichte XVII, 2519; XVIII, 759 und 2850.

[2]) Die Pyrimidine sind im Allgemeinen, namentlich aber die mit aromatischen Radicalen, schwer verbrennlich. Beim Verbrennen hinterlassen sie graphitartige Kohle, so dass die Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes mit Schwierigkeiten verknüpft ist. Deshalb habe ich mich bei der grossen Zahl von Pyrimidinen, welche ich dargestellt und hier beschrieben habe, mit der

	Gefunden I.	II.	III.	Berechnet
N	14.13	14.40	14.45	14.0 pCt.

3. Phenylmethyläthyloxypyrimidin,



Lässt man eine Mischung von salzsaurem Benzamidin, Aethylacetessigäther und Natronlauge in äquimolecularen Verhältnissen stehen, so scheidet sich nach kurzer Zeit am Boden ein Oel ab, welches nach einigen Tagen zu einem harten Kuchen erstarrt. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet es kurze, glänzende Prismen, die bei 167° schmelzen und im Uebrigen der vorhergehenden Verbindung gleichen.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{14}N_2O$
N	13.03	13.08 pCt.

Stickstoffbestimmung begnügen zu können geglaubt, weil sowohl diese Bestimmungen sich gegenseitig unterstützen, als auch weil bei der Einfachheit und Sicherheit der Darstellungsmethode die Zusammensetzung der Oxypyrimidine von vornherein jeden Zweifel ausschloss. Solche Verbindungen, welche nur einigermaassen nicht volle Sicherheit in Bezug auf ihre Zusammensetzung boten, sind selbstverständlich durchanalysirt worden. Das Phenyldimethyloxypyrimidin, welches zuerst von den in dieser Abhandlung beschriebenen und zwar schon vor Jahren bereitet worden ist, ist durchanalysirt worden, aber ohne brauchbare Zahlen zu liefern. Während drei Stickstoffbestimmungen die oben angeführten Resultate ergaben, wurden bei vier Verbrennungen folgende Zahlen erhalten:

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	IV.
C	72.0	67.01	69.01	70.44	70.44 pCt.
H	6.0	5.43	5.97	5.78	5.64 »

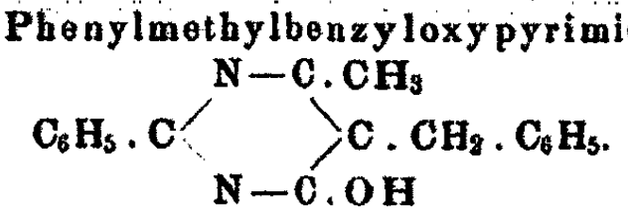
Es sind hier die Zahlen ohne Auswahl und in der Reihenfolge, wie sie gefunden worden sind, angeführt. In den meisten Fällen wurde das Vorhandensein von Kohle im Schiffchen nach der Verbrennung constatirt.

Fast gleich ungenaue Resultate lieferten Verbrennungen des zu derselben Zeit dargestellten Diphenyloxypyrimidins, obwohl die hier gewonnenen Zahlen erheblich besser zu den berechneten stimmen:

	Ber. für $C_{16}H_{12}N_2O$	Gefunden I.	II.	III.	IV.
C	77.42	76.70	76.22	76.65	76.48 pCt.
H	4.8	5.02	5.27	5.12	5.12 »

Gleichwohl glaube ich beide Verbindungen in vollkommen reinem Zustande in Händen gehabt zu haben, und ebenso ist meines Erachtens nicht der geringste Zweifel an ihrer Zusammensetzung zu hegen.

4. Phenylmethylbenzyloxypyrimidin,

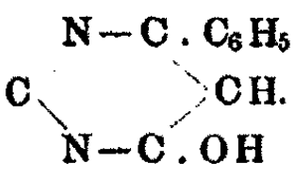


Setzt man zu salzsaurem Benzamidin Benzylacetessigäther und Natronlauge, so scheidet sich schon nach wenigen Stunden ein harter Krystallkuchen aus, der nicht in Wasser, sehr schwer in Alkohol löslich ist und daraus in seidenglänzenden, bei 243° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Die Zusammensetzung $C_{18}H_{16}N_2O$ wurde durch zwei Stickstoffbestimmungen bestätigt.

	Gefunden I.	II.	III.	Berechnet
N	10.05	10.06	10.22	10.15 pCt.

5. Diphenyloxypyrimidin,



Dieses Pyrimidin bildet sich sehr leicht, wenn eine mit Alkohol bis zur klaren Lösung versetzte Mischung von salzsaurem Benzamidin, Benzoylessigäther und Natronlauge mehrere Tage stehen gelassen wird. Das Pyrimidin scheidet sich dabei, namentlich wenn schliesslich die Flüssigkeit bis zur sauren Reaction mit verdünnter Essigsäure versetzt wird, vollständig aus. Da die Verbindung auch in heissem Alkohol sehr schwer löslich sich erwies, wurde sie aus Eisessig, in welchem sie in der Hitze leicht löslich ist, umkrystallisirt. Sie scheidet sich, besonders wenn zu der heissen, essigsauren Lösung Wasser bis zur beginnenden Trübung hinzugefügt wird, beim Erkalten in mikroskopischen Nädelchen aus, die in Alkalien und in Mineralsäuren leicht löslich sind und bei 284° schmelzen. Ihre Zusammensetzung ist $C_{16}H_{12}N_2O$:

	Gefunden I.	II.	Berechnet
N	11.37	11.32	11.29 pCt.

Versuche mit Oxalessigäther.

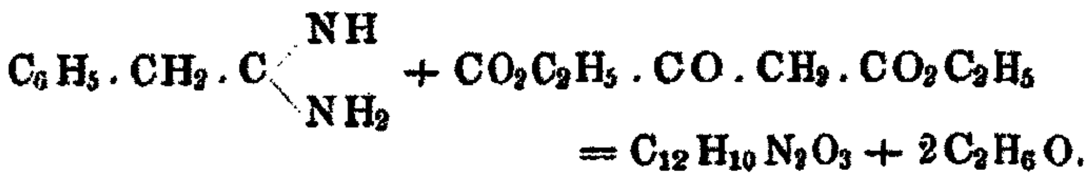
Grösseres Interesse wie die mittelst der substituirten Acetessigäther und selbst des Benzoylessigäthers dargestellten Pyrimidine boten die durch Condensation von Oxalessigäther und Amidinen entstehenden Pyrimidine, da sie die den aromatischen Oxysäuren entsprechenden Derivate des Pyrimidins sind. Thatsächlich gelingt es leicht, aus Benzamidin und Phenylacetamidin Oxypyrimidincarbonsäuren in reinem

Zustande zu erhalten, mit der Bereitung der anderen bin ich beschäftigt. Bei der Darstellung der Oxypyrimidincarbonsäuren gelingt es auch, die zunächst entstehenden Zwischenproducte zu fassen. Freilich habe ich vorläufig nur das von dem Benzamidin sich herleitende Zwischenproduct in reinem Zustande dargestellt, aber mir scheint der Grund nur in meiner früheren Unbekanntschaft mit dem Verhalten dieser Körper gelegen zu haben, dass ich das von dem Phenylacetamidin derivirende Product nicht erhalten habe.

Vermischt man nämlich äquimoleculare Mengen von salzsaurem Phenylacetamidin, Oxalessigäther und Natronlauge, so erhält man, nachdem die ersten Antheile Natronlauge einen Niederschlag in dem Gemisch der beiden anderen Bestandtheile, jedenfalls das Natriumsalz des Oxalessigäthers, hervorgerufen haben, eine klare Lösung, aus welcher sich nach kurzer Zeit ein dickes Oel abscheidet, welches sich allmählich in eine harzartige Masse verwandelt. Da auch nach 14tägigem Stehen diese Masse nicht krystallinisch geworden war, wurde mehr Natronlauge zugesetzt, wodurch zunächst wiederum eine klare Lösung sich bildete, nach wenigen Stunden aber eine reichliche Krystallisation von schönen, weissen, glänzenden Blättchen sich ausschied. Diese Blättchen sind jedoch nichts anderes als Phenylacetamid. Sie schmelzen nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 158° und geben 10.53 pCt. Stickstoff, während Phenylacetamid $C_6H_5 . CH_2 . CONH_2$, 10.4 pCt. enthält. Durch den Zusatz von Natronlauge war also das Harz, welches den gesuchten Körper in unreinem Zustande darstellen musste, gelöst worden, dagegen das vielleicht noch unveränderte Phenylacetamidin, $C_6H_5 . CH_2 . C(NH)NH_2$, vielleicht aber auch ein anderes Pyrimidin, von welchem weiter unten die Rede sein wird, zu Phenylacetamid, $C_6H_5CH_2 . CONH_2$, zersetzt worden. Es wurde deshalb die alkalische Lösung mit Salzsäure vorsichtig angesäuert und dadurch eine in überschüssiger Salzsäure lösliche, übrigens etwas röthlich gefärbte Substanz abgeschieden, welche, aus Alkohol umkrystallisirt, in kleinen, kaum in Wasser, sehr leicht in Alkalien, leicht in starken Säuren löslichen Prismen erhalten wurde. Die Substanz schmilzt bei 230°. Durch die Analyse wurde sie als Benzyloxypyrimidincarbonsäure, $C_6H_5 . CH_2 . C\begin{matrix} N-C . CO_2H \\ \diagup \quad \diagdown \\ N-COH \end{matrix}\!\!\begin{matrix} \diagdown \\ \diagup \end{matrix} CH$, bestätigt.

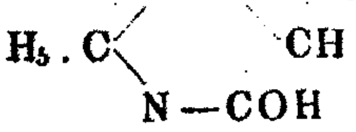
	Ber. für $C_{12}H_{10}N_2O_3$	Gefunden
C	62.61	62.62 pCt.
H	4.35	4.52 »
N	12.17	12.33 »

Die Reaction verläuft also nach folgender Gleichung:



$$C_6H_5 . CH_2 . C{\langle}^{NH}_{NH_2} + CO_2C_2H_5 . CO . CH_2 . CO_2C_2H_5 = C_{12}H_{10}N_2O_3 + 2C_2H_6O.$$

Etwas besser als vom Phenylacetamidin sind bereits die vom Benzamidin sich herleitenden Verbindungen untersucht worden.

Lässt man salzsaures Benzamidin, Oxalessigäther und Natronlauge in äquimolecularen Mengen zusammenstehen, so scheidet sich aus der zunächst vollkommen klaren Lösung nach kurzer Zeit ein Oel ab, welches allmählich erstarrt[1]. Nach mehrtägigem Stehen wurde filtrirt, das Filtrat kurze Zeit mit etwas Natronlauge schwach erwärmt und dann mit Salzsäure angesäuert, wobei ein körnig krystallinischer Niederschlag, die Phenyloxypyrimidincarbonsäure,  , gefällt wird. Die von der Mutterlauge befreite Krystallmasse wurde nach dem Auswaschen und Trocknen wiederholt mit Aceton ausgekocht. Hierbei löste sich der weit überwiegende Theil leicht auf. Der in Aceton schwerlösliche Rückstand, welcher aschenhaltig sich erwies, wurde nach verschiedenen Tastversuchen in der Weise gereinigt, dass er zunächst noch mit etwas Alkohol ausgekocht wurde, um die in Aceton leicht lösliche Verbindung vollständig zu entfernen, und dann aus Wasser, worin er in der Hitze ziemlich leicht, in der Kälte ziemlich schwer löslich war, umkrystallisirt. Er schmilzt bei 263°. Ueber seine Zusammensetzung kann ich jedoch noch nichts Bestimmtes sagen, da er beim Verbrennen stets Kohle zurücklässt. Ich hoffe, durch das Studium seiner Zersetzungsproducte Aufschluss über seine Natur zu erhalten.

Aus der *Acetonlösung krystallisirt beim Erkalten* langsam in weissen Prismen ein Theil der Substanz aus, während der erheblichste Theil erst beim Verdunsten des Acetons in weissen Krusten an die Gefässwände sich ansetzt. Dieser letztere Theil wurde theils mit Natronlauge erwärmt und mit Salzsäure aus der alkalischen Lösung als freie Carbonsäure gefällt, theils mit überschüssigem Ammoniak, worin er ebenfalls leicht löslich ist, zusammenstehen gelassen. In

---

[1] Je nach der grösseren oder geringeren Concentration der Flüssigkeit erfolgt die Reaction schneller oder langsamer. Wenn das salzsaure Benzamidin in ca. 2—2½ Theilen Wasser gelöst und dazu 10 proc. Natronlauge und der Oxalessigäther gefügt wird, so findet eine ziemlich beträchtliche Erwärmung statt, in wenigen Minuten bereits erfolgt die Oelabscheidung und in weniger als einer Stunde ist das Oel zum grössten Theil krystallisirt und gleichzeitig aus der darüber stehenden Flüssigkeit eine reichliche Krystallausscheidung erfolgt.

letzterem Falle schied sich allmählich eine in dicken Prismen krystallisirende Substanz aus, welche als das Amid der Carbonsäure sich erwies. Denn die in Aceton gelöste Masse ist ein unter Abspaltung von einem Molekül Alkohol aus Oxalessigäther und Benzamidin entstehendes Condensationsproduct, $C_{13}H_{14}N_2O_4$, d. h.

$$C_6H_5 . C \begin{cases} NH . CO . CH_2 . CO . CO_2C_2H_5 \\ NH \end{cases},$$

welches vielleicht als Aethoxalylacetylbenzamidin zu bezeichnen sein dürfte.

Das Aethoxalylacetylbenzamidin, $C_{13}H_{14}N_2O_4$, krystallisirt in stark glänzenden, kurzen, dicken Prismen, die wenig in Wasser, leicht in Alkalien, leicht in Aceton und Alkohol löslich sind und bei 180° unter heftiger Zersetzung schmelzen.

	Berechnet für $C_{13}H_{14}N_2O_4$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	59.54	58.89	59.16 pCt.
H	5.34	5.18	5 33 »
N	10.69	10.81	11.09 »

Durch Alkalien wird der Aether in kurzer Zeit in die Carbonsäure verwandelt.

Phenyloxypyrimidincarbonsäure, $C_6H_5 . C \begin{cases} N-C . CO_2H \\ \quad\quad\quad CH \\ N-COH \end{cases}$,

bildet kleine körnige Krystalle, die kaum in Wasser, leicht in heissem, schwerer in kaltem Weingeist löslich sind und bei 247° unter Zersetzung schmelzen. Sie ist sehr leicht in Alkalien löslich, besitzt stark saure, aber nicht mehr basische Eigenschaften, da sie in verdünnter Salzsäure nicht löslicher zu sein scheint, als in Wasser.

	Ber. für $C_{11}H_8N_2O_3$	Gefunden
C	61.11	61.30 pCt.
H	3.70	4.22 »
N	12.96	13.07 »

Als Oxycarbonsäure vermag sie sowohl den Wasserstoff des Carboxyls als auch des Hydroxyls gegen Metalle auszutauschen und wie die Oxybenzoësäuren »neutrale« und »basische« Salze zu bilden. Um diese Voraussetzung durch einen Versuch zu bekräftigen, sind vorläufig ein paar Salze aus der Säure dargestellt worden.

Sie giebt nämlich in ammoniakalischer Lösung mit Chlorbarium eine sehr schwer in Wasser, leicht in Essigsäure lösliche Fällung, in neutraler Lösung mit fast allen Schwermetallsalzen Niederschläge. Das in ammoniakalischer Lösung bereitete Barytsalz musste ein basisches Salz sein, was der Versuch auch bestätigte. Zu einer

heissen, ammoniakalischen Lösung der Säure wurde Chlorbarium gesetzt. Beim Erkalten schied sich das basische Bariumsalz in kleinen, glänzenden Blättchen ab, welche wasserfrei sind und an der Luft etwas Kohlensäure anziehen. Gefunden wurden 38.23 pCt. Barium, während das Salz $C_{11}H_6N_2O_3Ba$ 39.03 pCt. enthält. Wird das Salz mit verdünnter Essigsäure gewaschen, so löst es sich sehr reichlich, indem es sich zugleich in das neutrale Bariumsalz verwandelt. Bei einem solchen Versuch lieferte das rückständige Salz 24.37 pCt. Ba. während das Salz $(C_{11}H_7N_2O_3)_2Ba$ 24.16 pCt. enthält. Auch das neutrale Bariumsalz ist wasserfrei. Ferner wurde das Zinksalz aber in essigsaurer Flüssigkeit, also als neutrales Salz dargestellt. Es bildet kurze, dicke, wasserfreie, äusserst wenig in verdünnter Essigsäure lösliche Prismen von der Zusammensetzung $(C_{11}H_7N_2O_3)_2Zn$.

Gefunden 12.21 pCt. Zink (als Carbonat bestimmt), berechnet 13.31 pCt.

Phenyloxypyrimidincarbonamid, $C_6H_5.C\begin{cases}N-C.CO.NH_2\\ \qquad\qquad CH\\ N-COH\end{cases}$,

entsteht allmählich bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man eine Lösung von Aethoxalylacetylbenzamidin in Ammoniak in lose bedecktem Gefäss sich selbst überlässt und scheidet sich in glänzenden, kurzen, dicken Prismen ab, die beim Erhitzen bei hoher Temperatur unter Zersetzung schmelzen, wenig in Wasser, leichter in Alkalien sich lösen und folgende Zahlen in der Analyse liefern:

	Berechnet für $C_{10}H_9N_3O_2$	Gefunden
C	61.40	62.05 pCt.
H	4.18	4.65 »
N	19.53	19.42 »

Die Einwirkung von Oxalessigäther auf die Amidine beabsichtige ich weiter zu verfolgen. Dann habe ich begonnen, Acetylmalonsäureäther, Acetylbernsteinsäureäther, Diacetylbernsteinsäureäther und Succinylbernsteinsäureäther in den Kreis meiner Untersuchung zu ziehen, weil ich hoffe mit Hülfe der ersteren Verbindung zu Oxypyrimidincarbonsäuren zu gelangen, welche das Carboxyl in der Orthostellung zum Hydroxyl am β-C enthalten, $R.C\begin{cases}N-C.CH_3\\ \qquad\qquad C.CO_2H\\ N-COH\end{cases}$, mit Hülfe der dritten und vierten aber Dipyrimidine zu erhalten, welche durch den β-Kohlenstoff mit einander verbunden sind. Man sieht leicht, dass die Reaction zwischen substituirten Essigäthern und Amidinen noch in vielfältigster Weise sich variiren lässt.

Im Anschluss an die Besprechung der Versuche zur Darstellung mannigfacher Pyrimidine möchte ich kurz die bis jetzt gemachten Beobachtungen bei der Einwirkung von Amidinen auf andere Ketonsäuren und Diketone erwähnen. Meine Versuche haben, wie bereits oben mitgetheilt, nicht zum Ziele, d. h. zur Darstellung von, den Pyrimidinen analogen Verbindungen geführt. Jedoch muss ich vorausschicken, dass ich zu meinen Versuchen bisher von Ketonsäuren nur Pyrotraubensäure und Lävulinsäure benutzt habe, die freien Säuren, nicht ihre Aether, und es ist sehr wohl möglich, dass die Aether der Ketonsäuren zu besseren Ergebnissen führen, als die Säuren selbst. Denn wenn man die freien Säuren mit der äquivalenten Menge salzsaurem Benzamidin und Natronlauge zusammenbringt, so erhält man bei concentrirt gewählten Lösungen nur das Benzamidinsalz der betreffenden Säure, welches nun nicht mehr in dem gewünschten Sinne unter Wasserabspaltung und Ringschliessung eine innere Condensation erleidet. Auch beim Erhitzen zersetzen sich diese Salze in anderer Weise, meist sehr tiefgreifend, unter Rückbildung der Nitrile. (Das pyrotraubensaure Salz ist in der vorhergehenden Abhandlung beschrieben.) Setzt man mehr Natronlauge zu, so erhält man wieder klare Lösungen. Ich habe deshalb bei einigen Versuchen auf je ein Molekül salzsauren Benzamidins und der Ketonsäuren 2 Mol. Natriumhydrat angewendet und die Lösung sich selbst längere Zeit überlassen. Dabei schied sich nach etwa 8 Tagen beginnend und von der Zimmertemperatur abhängig, allmählich zunehmend in schönen, weissen, platten Nadeln oder rhombischen Blättchen eine Substanz aus, die bei näherer Untersuchung sich als Benzamid erwies. Es war also das freie Amidin in der alkalischen Lösung allmählich zu Amid zersetzt worden:

$$C_6H_5C(NH)NH_2 + H_2O = C_6H_5CONH_2 + NH_3,$$

eine Zersetzung übrigens, welche zuweilen auch die Reaction zwischen den substituirten Essigäthern und den Amidinen in hohem Maasse störend beeinflusst. Das sowohl bei den Versuchen mit Pyrotraubensäure als auch mit Lävulinsäure erhaltene Benzamid schmolz bei 129° und gab folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_6H_5CONH_2$	Gefunden
C	69.4	69.77 pCt.
H	5.8	6.21 »
N	11.57	11.47 »

Jedoch sei gleich hinzugefügt, dass ich auch mit zwei Dicarbonsäureäthern, dem Oxalsäureäther und dem Bernsteinsäureäther, neuerdings Versuche angestellt habe, und wiederum mit anderem als dem erwarteten Resultate. Ein vor Jahren angestellter Versuch mit Malonsäureäther, welcher lediglich malonsaures Salz lieferte, ist diese Be-

richte XVIII, 762 beschrieben. Bei dem Versuch mit Bernsteinsäureäther, welcher die klare Mischung dieses Aethers mit salzsaurem Benzamidin und Natronlauge enthielt, schied sich auch nach langem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur nichts aus. Dagegen entsteht in der aus Oxalsäureäther, salzsaurem Benzamidin und Natronlauge nach kurzem Stehen schon eine Krystallmasse, welche nach mehrtägigem Stehen der Mischung abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt in feinen, seidenglänzenden, ziemlich leicht in Wasser, weniger in Alkohol löslichen, bei 197° schmelzenden Nadeln gewonnen wird. Die Verbindung ist aber nichts anderes als das Benzamidinsalz des sauren Oxalsäureäthers, äthyloxalsaures Benzamidin, $CO_2C_2H_5.CO_2H.C_7H_8N_2$, wie folgende Zahlen zeigen:

	Ber. für $C_{11}H_{14}N_2O_4$	Gefunden
C	55.69	55.11 pCt.
H	5.89	5.92 »
N	11.81	11.78 »

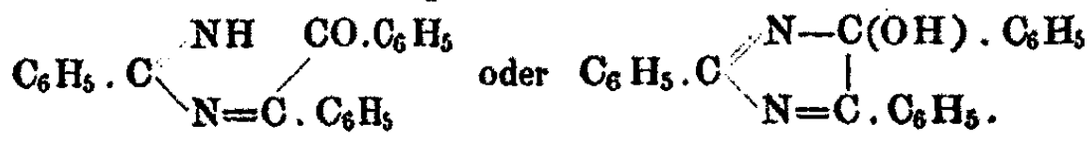
Schliesslich seien noch einige Versuche mit Diketonen erwähnt. Von solchen Diketonen habe ich Acetylaceton, Benzoylaceton, welche mir beide in liebenswürdigster Weise aus den Farbwerken vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst seitens des Hrn. Dr. v. Gerichten zur Verfügung gestellt worden sind, versucht, bis jetzt aber mit beiden keine fassbaren Resultate zu erhalten vermocht. In einem Falle habe ich wieder nur Benzamid isoliren können. Ausserdem habe ich Benzil als ein Diketon auf Benzamidin einwirken lassen. Wiederum wurden salzsaures Benzamidin, Benzil und Natronlauge in äquimolecularen Mengen vermischt, in verdünntem Alkohol gelöst, mehrere Tage sich selbst überlassen. Da sich nichts ausschied, wurde die Lösung auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Nach kurzer Zeit bereits begann ein weisses Krystallpulver sich abzuscheiden. Nach etwa vierstündigem Erhitzen wurde abfiltrirt und die Krystallmasse aus Alkohol umkrystallisirt. Es wurden so stark lichtbrechende, harte, durchsichtige, kurze Prismen erhalten, welche schwer in kaltem, leichter in heissem Alkohol sich lösen und bei 232° schmelzen. Sie besitzen die Zusammensetzung $C_{21}H_{16}N_2O$:

	Berechnet	Gefunden
C	80.8	80.49 pCt.
H	5.1	5.39 »
N	9.0	9.16 »

Die Verbindung ist also nach folgender Gleichung entstanden:

$$C_7H_8N_2 + C_{14}H_{10}O_2 = C_{21}H_{16}N_2O + H_2O.$$

Ihre Constitution könnte aufgefasst werden entweder:



Allein ihrem ganzen Verhalten nach scheint ihre Constitution durch die erste Formel ausgedrückt werden zu müssen, denn wenn sie die durch die zweite Formel bezeichnete Constitution besässe, müsste sie saure Eigenschaften haben. Sie ist aber in Alkalien ebenso wenig löslich wie in Wasser, vielmehr löst sie sich, wenn auch nur wenig, in heisser, starker Salzsäure. Sie ist also der in der vorhergehenden Mittheilung erwähnten Verbindung von Benzaldehyd mit Benzamidin an die Seite zu stellen.

Zusammenstellung der bisher dargestellten Oxypyrimidine[1]).

1. Dimethyloxypyrimidin, $CH_3 . C\begin{matrix} N-C . CH_3 \\ N-COH \end{matrix}\!\!>CH$, Schmp. 132°.

2. Aethylmethyloxypyrimidin, $C_2H_5 . C\begin{matrix} N-C . CH_3 \\ N-COH \end{matrix}\!\!>CH$, Schmp. 160°.

3. Trimethyloxypyrimidin, $CH_3 . C\begin{matrix} N-C . CH_3 \\ N-C . OH \end{matrix}\!\!>C . CH_3$, Schmp. 168°.

4. Aethyldimethyloxypyrimidin, $C_2H_5 . C\begin{matrix} N-C . CH_3 \\ N-C . OH \end{matrix}\!\!>C . CH_3$, Schmp. 165°.

5. Dimethyläthyloxypyrimidin, $CH_3 . C\begin{matrix} N-C . CH_3 \\ N-C . OH \end{matrix}\!\!>C . C_2H_5$, Schmp. 146°.

6. Methylphenyloxypyrimidin, $CH_3 . C\begin{matrix} N-C . C_6H_5 \\ N-C . OH \end{matrix}\!\!>CH$, Schmp. 238°.

7. Aethylmethyläthyloxypyrimidin, $C_2H_5 . C\begin{matrix} N-C . CH_3 \\ N-C . OH \end{matrix}\!\!>C . C_2H_5$, Schmp. 135°.

8. Phenylmethyloxypyrimidin, $C_6H_5 . C\begin{matrix} N-C . CH_3 \\ N-C . OH \end{matrix}\!\!>CH$, Schmp. 216°.

---

[1]) Vergl. auch die Zusammenstellung der Amidopyrimidine (Amidomiazine) von E. v. Meyer in Journ. für prakt. Chem. 39, 265.

9. Aethylphenyloxypyrimidin, $C_2H_5 . C\begin{matrix} N-C . C_6H_5 \\ N-C . OH \end{matrix}\rangle CH$, Schmp. 238°.

10. Phenyldimethyloxypyrimidin, $C_6H_5 . C\begin{matrix} N-C . CH_3 \\ N-C . OH \end{matrix}\rangle C . CH_3$, Schmp. 203°.

11. Phenylmethyläthyloxypyrimidin, $C_6H_5 . C\begin{matrix} N-C . CH_3 \\ N-C . OH \end{matrix}\rangle C . C_2H_5$, Schmp. 167°.

12. Diphenyloxypyrimidin, $C_6H_5 . C\begin{matrix} N-C . C_6H_5 \\ N-C . OH \end{matrix}\rangle CH$, Schmp. 284°.

13. Benzylmethyloxypyrimidin, $C_6H_5 . CH_2 . C\begin{matrix} N-C . CH_3 \\ N-C . OH \end{matrix}\rangle CH$, Schmp. 175°.

14. Benzyldimethyloxypyrimidin, $C_6H_5 . CH_2 . C\begin{matrix} N-C . CH_3 \\ N-C . OH \end{matrix}\rangle C . CH_3$, Schmp. 181°.

15. Benzylmethyläthyloxypyrimidin, $C_6H_5 . CH_2 . C\begin{matrix} N-C . CH_3 \\ N-C . OH \end{matrix}\rangle C . C_2H_5$, Schmp. 193°.

16. Benzylmethylbenzyloxypyrimidin, $C_6H_5 . CH_2 . C\begin{matrix} N-C . CH_3 \\ N-C . OH \end{matrix}\rangle C . CH_2C_6H_5$, Schmp. 192°.

17. Benzylphenyloxypyrimidin, $C_6H_5 . CH_2 . C\begin{matrix} N-C . C_6H_5 \\ N-C . OH \end{matrix}\rangle CH$, Schmp. 233°.

18. Phenylmethylbenzyloxypyrimidin, $C_6H_5 . C\begin{matrix} N-C . CH_3 \\ N-C . OH \end{matrix}\rangle C . CH_2C_6H_5$, Schmp. 243°.

19. Phenyloxypyrimidincarbonsäure, $C_6H_5 . C\begin{matrix}N-C.CO_2H\\ \\ N-C.OH\end{matrix}\!\!>CH$,
Schmp. 247°.

20. Benzyloxypyrimidincarbonsäure, $C_6H_5 . CH_2 . C\begin{matrix}N-C.CO_2H\\ \\ N-C.OH\end{matrix}\!\!>CH$,
Schmp. 230°.

313. Ira Moore: Ueber die Condensationsproducte aus aromatischen Carbodiimiden und Orthodiaminen.

(Eingegangen am 20. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Wie die HH. Dahm und Gasiorowski[1]) mitgetheilt haben, vereinigt sich das sogenannte *o*-Toluylendiamin ($CH_3:NH_2:NH_2 = 1:3:4$) mit dem Carbodiphenylimid und ebenso mit dem Carbodi-*p*-tolylimid unschwer zu gleichen Molekülen. Es entstehen krystallisirende, gut charakterisirte Basen.

Da Dahm und Gasiorowski durch Umstände verhindert worden sind, ihre Untersuchung nach Absicht fortzusetzen, so habe ich, auf Veranlassung des Hrn. Prof. V. Merz, deren weitere Ausführung übernommen.

Ich studire zunächst die Reactionsverhältnisse des *o*-Phenylendiamins mit aromatischen Carbodiimiden und theile vor der Hand einige Ergebnisse mit, um mir ungestörtes Arbeiten zu sichern.

Di-phenylamido-methylen-*o*-phenylendiamin.

Carbodiphenylimid und Orthophenylendiamin, gleiche Moleküle, wurden in einem Kolben circa 4 Stunden auf 130—140° erhitzt. Die anfangs ziemlich helle Schmelze färbte sich mehr und mehr, schliesslich dunkelrothbraun. Sie roch paratoluidinartig, wurde in ein grosses Uhrglas umgefüllt und bildete, nach dem Erkalten, eine blos schwach harzartige, überwiegend dick syrupöse Masse, welche nur langsam zu krystallisiren begann, jedoch in 5—6 Tagen vollständig erstarrte und sich dann leicht pulvern liess. Durch kochendes Benzol ging alles

[1]) Diese Berichte XIX, 3057.

Pulver in Lösung. Beim Erkalten schossen noch ziemlich dunkel gefärbte Krystalle an, deren Entfärbung durch wiederholte Krystallisation aus Benzol nicht hat gut gelingen wollen. Am Besten wird ein kleiner Theil der Substanz aus der lichtbraunen, warmen, benzolischen Lösung mit Petroäther gefällt. Das Filtrat vom dunkeln Niederschlag setzte zu Büscheln vereinigte, feine, nahezu weisse Nadeln in grosser Menge ab. Schmelzpunkt 159—160°. Mehrfach wiederholte Krystallisation änderte ihn nicht.

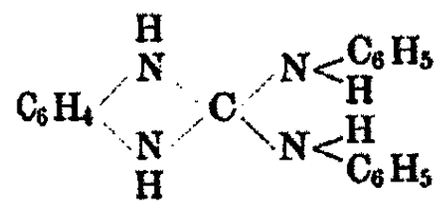
Ganz schwacher Rosastich hing den Krystallen bleibend an. An der Luft färbten sie sich nach und nach stärker roth.

Die Analyse des Präparats (bei 120° getrocknet) stimmte auf die erwartete Formel:

$$C_{19}H_{18}N_4 = [C_6H_4(NH_2)_2 + C(NC_6H_5)_2].$$

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	75.50	75.72 pCt.
Wasserstoff	5.96	6.13 »
Stickstoff	18.54	18.75 »

Berücksichtigt man genugsam bekannte Condensationsverhältnisse der Orthodiamine, so darf obiger Körper — weitere Versuche immerhin vorbehalten — wohl als das Di-phenylamido-methylen-*o*-phenylendiamin:



angesehen werden.

Das neue Tetramin ist in kochendem Wasser spurenweise, in Petroläther fast gar nicht, aber in Alkohol leicht löslich; in kaltem Aether und Benzol löst es sich spärlich, in warmem Benzol reichlich.

Bei hoher Temperatur, oberhalb 400°, destillirte das Tetramin, unter Zurücklassung von nur wenig Kohle, als ein dicker, hellbrauner Syrup, welcher beim Erkalten zu einem harten, spröden Glase erstarrte. Die aus Benzol krystallisirte Verbindung schmolz wie das ursprüngliche Präparat bei 159—160°. Doch erhielt ich nicht mehr Nädelchen, sondern büschlig vereinigte, hexagonale Krystalltäfelchen. Sie zeigten ganz geringen Gelb- oder Graustich und wurden an der Luft sehr langsam schwach rosafarben.

Die oben mitgetheilte Stickstoffbestimmung ist mit destillirtem Präparate ausgeführt worden. Vermuthlich eliminiren sich bei der Destillation Spuren eines fremden Körpers.

Durch Kaliumnitrat (geringe Menge) wurde die mit concentrirter Schwefelsäure zerrührte, wie destillirte so auch undestillirte Base nach

einander gelblich-grün, olivengrün und hellgelb, durch Natriumnitrit aber sofort dunkelbraun gefärbt. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure allein entstand eine lichtblauviolette Lösung.

Das Diphenylmethylenphenylentetramin zeigt ausgesprochene basische Eigenschaften.

Chlorhydrat, $2\,C_{19}H_{18}N_4 . 3\,HCl$.

Durch verdünnte, warme Salzsäure wird das Tetramin leicht gelöst. Beim Erkalten scheiden sich einzeln stehende, feine Nadeln aus. Sie lassen sich aus salzsaurem Wasser leicht umkrystallisiren.

Chlorgehalt der exsiccatortrocknen Verbindung.

	Berechnet für obige Formel	Gefunden
Chlor	14.92	15.17 pCt.

Das Chlorhydrat ist in Wasser und Alkohol auch in der Kälte leicht löslich, nur wenig löst es sich in kalter concentrirter Salzsäure, in der warmen Säure aber ebenfalls reichlich.

Platindoppelsalz, $4\,C_{19}H_{18}N_4 . 3\,H_2PtCl_6$.

Durch Platinchlorid fallen aus der salzsauren Lösung des Tetramins sofort orangegelbe, scheinbar amorphe Flocken.

Der im Exsiccator getrocknete Niederschlag enthielt noch Wasser (zwischen 6 und 8 Mol.), welches er bei 120° entliess.

Metallgehalt der so getrockneten Verbindung:

	Berechnet für obige Formel	Gefunden I.	Gefunden II.
Platin	23.95	24.03	23.99 pCt.

Das Doppelsalz wird von Wasser und Aether nur spurenweise, von Alkohol leicht gelöst. Beim Abdunsten des Alkohols hinterbleibt es in sehr kleinen, prismatischen Nadeln.

Sulfat, $C_{19}H_{18}N_4 . H_2SO_4$.

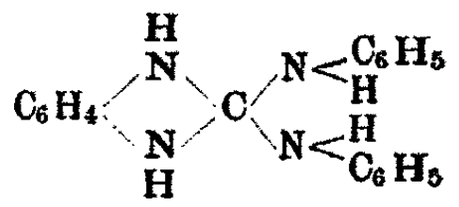
Die Lösung der Tetramidobase in verdünnter, heisser Schwefelsäure krystallisirt in kleinen, weissen Nadeln.

Schwefelsäuregehalt der exsiccatortrocknen Verbindung.

	Berechnet für obige Formel	Gefunden
Schwefelsäure	24.50	24.68 pCt.

Das Sulfat ist in kaltem Wasser fast gar nicht, in heissem wenig löslich, in Aether löst es sich sehr wenig, in kochendem Benzol reichlich und in Alkohol leicht.

Da das Condensationsproduct aus gleichen Molekülen Carbodiphenylimid und Orthophenylendiamin, wenigstens gemäss der angenommenen Structurformel:



vier Imidowasserstoffatome enthält, so war auch zu vermuthen, dass es bis ebenso viele Wasserstoffatome gegen Alkohol- oder gegen Säureradicale würde austauschen können.

Ueber Alkylirungsversuche werde ich später berichten.

Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das diphenylamidirte Methylenphenylendiamin ergab, wenigstens bis jetzt, nur wenig erquickliche, nicht oder blos sehr schwer krystallisirende Körper.

Bessere Eigenschaften dagegen besitzen die Benzoylabkömmlinge dieser Base.

Dibenzoylirtes Di-phenylamido-methylen-*o*-phenylendiamin, $C_{33}H_{26}N_4O_2 = C_{19}H_{16}(C_7H_5O)_2N_4$.

Ich erhitzte das Tetramin mit seinem 5fachen Gewicht Benzoësäureanhydrid (mehr wie die 6fache Molecularmenge) $1^1/_2$ Stunden auf 130—140°. Von vornherein röthlichdunkelbraune, aber die Farbe nicht ändernde Schmelze. Das auch in der Kälte ölige Reactionsproduct erstarrte, nachdem es durch anhaltendes Digeriren mit verdünnter, warmer Sodalösung von aller Benzoësäure und dem überschüssigen Säureanhydrid befreit worden war, zu einer röthlichbraunen, anscheinend amorphen, leicht zerreiblichen Masse.

Diese krystallisirte aus heissem Alkohol in einzeln auftretenden, kleinen, weissen Täfelchen. Nicht andere Krystalle lieferte die Mutterlauge. Schmelzpunkt der umkrystallisirten Verbindung constant 164 bis 165°.

Elementaranalyse:

	Berechnet für obige Formel	Gefunden
Kohlenstoff	77.65	77.83 pCt.
Wasserstoff	5.10	5.01 »
Stickstoff	10.98	10.89 »

Das dibenzoylirte Tetramin wird in der Kälte von Benzol wenig, von Weingeist ziemlich reichlich, beim Erwärmen von beiden Flüssigkeiten leicht aufgenommen; in Aether und Petroläther ist es sehr wenig löslich bis fast unlöslich.

Auf Platinblech verdampft das Dibenzoylderivat ohne einen Rückstand zu lassen.

Tetrabenzoylverbindung, $C_{47}H_{34}N_4O_4 = C_{19}H_{14}(C_7H_5O)_4N_4$.

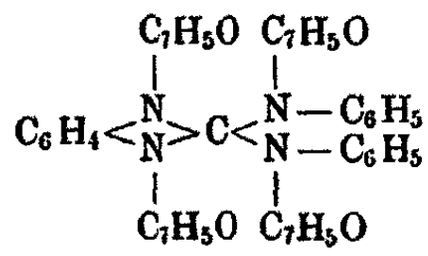
Di-phenylamido-methylen-*o*-phenylendiamin und sehr stark überschüssiges Benzoësäureanhydrid (1 g mit 9 g) wurden unter Verschluss eine Stunde auf 220° erhitzt. Das erkaltete Versuchsrohr enthielt eine tief rothe, ganz feste, krystallinische Masse. Sie schmolz auf dem Wasserbade bei der Extraction mit verdünnter Sodalösung (Wegschaffung von Benzoësäure und überschüssigem Benzoësäureanhydrid), erstarrte aber später wieder. Rückstand abgewaschen und getrocknet. Durch warmes Benzol ging er vollständig in Lösung. Diese war stark roth und nach längerem Rückflusssieden mit Thierkohle als Filtrat noch hellgelb gefärbt. Ich habe das Benzol verjagt, die rückständige, gelbe, krystallinische Substanz in warmem Aether aufgenommen und sie daraus beim Erkalten und Eindunsten in körnigen bis kurzprismatischen oder tafelförmigen, weissen Kryställchen erhalten. Schmelzpunkt der umkrystallisirten Substanz constant 147—148°.

Die Elementaranalyse stimmte auf das erwartete tetrabenzoylirte Diphenylmethylenphenylentetramin.

	Berechnet für obigen Körper	Gefunden
Kohlenstoff	78.55	78.49 pCt.
Wasserstoff	4.74	4.96 »
Stickstoff	7.80	8.09 »

Das Tetrabenzoylderivat löst sich leicht in kaltem und heissem Benzol und Alkohol, spärlich in kaltem und reichlich in warmem und Aether. — Verdampft rückstandslos.

Während das dibenzoylirte Di-phenyl-amidomethylen-*o*-phenylendiamin, nach Maassgabe der verschiedenen Vertheilung seiner zwei Benzoyle auf die vier Imidogruppen, in drei isomeren Modificationen sollte existiren können, ist dagegen nur ein einziges analog constituirtes Tetrabenzoylderivat denkbar, nach Formel:



Di-p-tolylamido-methylen-o-phenylendiamin.

Bei der Darstellung dieser Base verfahre ich nahezu gleich wie bei derjenigen des diphenylamidirten Methylen-*o*-phenylendiamins.

Die Mischung gleicher Moleküle Carbodi-*p*-tolylimid und *o*-Phenylendiamin bildete nach 3—4stündigem Erhitzen auf 130—140°

einen dunkelbraunen, paratoluidinartig riechenden, dicken Syrup. Er blieb zunächst auch in der Kälte so, wurde aber nach einigen Tagen fest, krystallinisch und leicht pulverisirbar. Beim Auskochen mit etwas Benzol verlor das dunkle Pulver den meisten Farbstoff. Ich habe es hierauf in vielem kochendem Benzol aufgenommen und in der beim Diphenylmethylenphenylentetramin beschriebenen Weise mit Petroläther gereinigt. — Auch hier bestanden die Krystalle aus feinen, weissen Nadeln mit ganz leichtem Rosastich. Sie schmolzen bei 185—186°.

Nach Analysenergebniss war folgende Substanz entstanden:

$$C_{21}H_{22}N_4 = [C_6H_4(NH_2)_2 + C(NC_7H_7)_2] = C_6H_4 \begin{matrix} H \\ N \\ \diagdown \\ \diagup \\ N \\ H \end{matrix} C \begin{matrix} N < \begin{matrix} C_7H_7 \\ H \end{matrix} \\ N < \begin{matrix} H \\ C_7H_7 \end{matrix} \end{matrix}$$

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	76.37	76.26 pCt.
Wasserstoff	6.66	6.73 »

Das Di-tolylamido-methylenphenylendiamin erinnert in den Löslichkeitsverhältnissen fast durchweg an die correspondirende diphenylamidirte Base. Es siedet oberhalb 400° so gut wie ohne Zersetzung. Der destillirte Körper erstarrt beim Erkalten glasartig und wird nach kurzer Zeit krystallinisch. Er krystallisirt besonders leicht. Ich erhielt ihn aus kochendem Benzol in weissen Nadeln bis feinen Prismen, aus Weingeist in weissen Täfelchen. Ihr Schmelzpunkt 186—187°. Der Luft ausgesetzt, nehmen die Krystalle Rosafarbe an.

Das in concentrirter Schwefelsäure gelöste ditolylamidirte Methylenphenylendiamin (destillirtes oder undestillirtes Präparat) färbt sich mit etwas Kaliumnitrat tiefroth, mit Kaliumnitrit bräunlichschwarz.

Chlorhydrat, $2C_{21}H_{22}N_4 . 3HCl$.

Krystallisirt aus der verdünnten, heissen, salzsauren Lösung des ditolylirten Tetramins in glänzenden, weissen, über Schwefelsäure und Aetzkalk matt werdenden Nädelchen. In dieser Weise getrocknete Substanz erfuhr bei 100° keine Gewichtsabnahme.

	Berechnet für obige Formel	Gefunden
Chlor	13.84	13.63 pCt.

Diese Salzsäureverbindung löst sich reichlich in kaltem, leicht in heissem Wasser, leicht auch in kaltem Alkohol, dagegen so gut wie nicht in Petroläther und in Aether.

Platindoppelsalz, $4C_{21}H_{22}N_4 . 3H_2PtCl_6$.

Nach üblichem Fällungsverfahren dargestellt. Röthlichgelber, flockiger, mikroradlig-krystallinischer Niederschlag. Löslichkeitsver-

hältnisse gleichen durchaus denen des Platindoppelsalzes der diphenylamidirten Methylenphenylenbase.

Die lufttrockene Verbindung entliess bei 120° 8 Moleküle Wasser.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
Wasser	5.34	5.40	5.46	pCt.

Ihre Zusammensetzung entsprach dann derjenigen nach obiger Formel:

	Berechnet	Gefunden		
Kohlenstoff	39.55	39.56		pCt.
Wasserstoff	3.69	3.85		»
Platin	22.89	22.58	22.89	»

Sulfat, $C_{21}H_{22}N_4 . H_2SO_4$.

Bereitet wie das Sulfat des Di-phenylamido-methylen-*o*-phenylendiamins. Nadelige, weisse Krystalle. Durch Umlösen in reinem heissem Wasser erhielt ich noch ähnliche, doch längere und glänzendere Nadeln.

Exsiccatortrockene Verbindung

	Berechnet für obige Formel	Gefunden
Schwefelsäure	22.90	22.72 pCt.

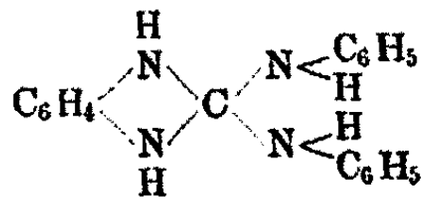
Das Sulfat wird von kaltem Wasser sehr wenig, von heissem leicht, von kaltem Weingeist spärlich und von heissem reichlich gelöst. Nicht löslich ist es in Aether.

Zusammenfassung.

Gegenstand der Untersuchung: Condensationsproducte aus gleichen Molekülen des Orthophenylendiamins und Carbodiphenylimids bezw. Carbodiparatolylimids, $C_{19}H_{18}N_4$ und $C_{21}H_{22}N_4$. — Wurden direct synthetisch erhalten, bei 130—140°.

Di-phenylamido-methylen-o-phenylendiamin,
$C_{19}H_{18}N_4 = [C_6H_4(NH_2)_3 + C(NC_6H_5)_2]$.

Constitutionsformel, als dem Derivat eines Orthodiamins zukommend, wahrscheinlich:

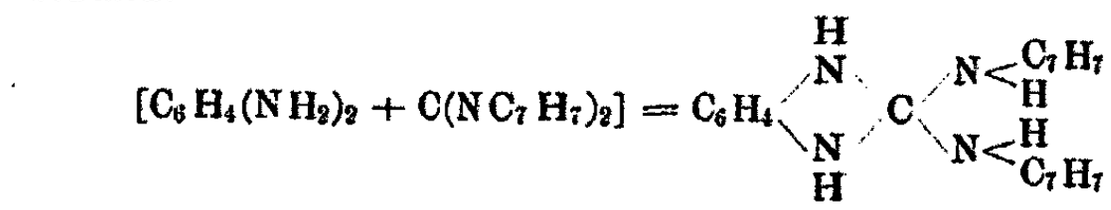


Neue Base krystallisirt in weissen Nadeln oder Täfelchen, welche sich leicht röthen. Schmilzt bei 159—160°. Destillirt fast ohne

Zersetzung. Löst sich reichlich in warmem Aether, leicht in Alkohol. Bildet unschwer krystallisirende, beständige Salze.

Dargestellt wurden das Chlorhydrat, Platindoppelsalz und Sulfat: $2C_{19}H_{18}N_4 . 3HCl$; $4C_{19}H_{18}N_4 . 3H_2PtCl_6$; $C_{19}H_{18}N_4 . H_2SO_4$.

Ganz ähnliche Eigenschaften für sich und in den correspondirenden Salzen besitzt das Di-*p*-tolylamido-methylen-*o*-phenylendiamin:



Weisse Nadeln bis feine Prismen oder kleine Tafeln. Röthen sich schwach an der Luft. Schmelzpunkt 186—187°. Das Tetramin destillirt in der Hauptsache unzersetzt.

Untersuchte Salze: $2C_{21}H_{22}N_4 . 3HCl$; $4C_{21}H_{22}N_4 . 3H_2PtCl_6$; $C_{21}H_{22}N_4 . H_2SO_4$. Auffallen müssen hier und bei der Diphenylmethylenphenylenbase die Zusammensetzung der Chlorhydrate und Platindoppelsalze[1]).

Weiter sind aus dem Diphenylmethylenphenylentetramin durch Erhitzen mit überschüssigem Benzoësäureanhydrid auf 130—140° beziehungsweise 220° ein di- und tetrasubstituirtes Derivat:

$$C_{19}H_{16}(C_7H_5O)_2N_4 \text{ und } C_{19}H_{14}(C_7H_5O)_4N_4$$

dargestellt worden. Krystallisiren beide leicht. Schmelzpunkt der Dibenzoyl- resp. Tetrabenzoylverbindung 164—165° und 147—148°.

Die Bildung des Tetrabenzoylkörpers spricht am ehesten für das Vorhandensein von vier Imidogruppen im Molekül der Ausgangsbase und stützt insofern die für diese, auf Grund der besonderen synthetischen Verhältnisse a priori vorauszusetzende Structurformel.

Zuzüglich sei speciell hier erwähnt, dass das Di-phenylamido-methylen-*o*-phenylendiamin oberhalb 200° noch ein Molekül Carbodiphenylimid zu binden vermag. Dabei erhalten eine gut charakterisirte Base, welche unschwer in tetrasäureradicalsubstituirte Abkömmlinge übergeht.

Einlässliche Mittheilungen hoffe ich in nicht langer Zeit machen zu können.

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

---

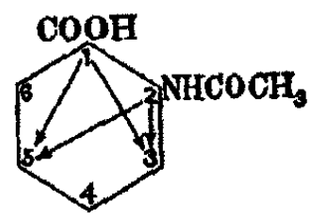
[1]) Siehe bezüglich analoger Verbindungen: Dahm und Gasiorowski, loc. cit.

314. Hermann Alt: Ueber Bromirung der *o*-Acetylamidobenzoësäure.

[Mittheilung aus dem chem. techn. Laboratorium der Technischen Hochschule in Braunschweig.]

(Eingegangen am 26. Juni.)

Bekanntermassen üben beim Einführen eines Radicals in den Benzolkern schon vorhandene Substituenten einen ganz bestimmten Einfluss aus, dieselben weisen, wie die Erfahrung gelehrt hat, dem neu hinzutretenden Atom oder Atomcomplex einen oft leicht vorher zu bestimmenden chemischen Ort an. Nach dieser ihrer orientirenden Wirkung können alle zu Substitutionen fähigen Radicale in Substituenten 1. und solche 2. Classe unterschieden werden, indem die ersteren die Bildung von *o*- und *p*-, die anderen die Bildung von *m*-Derivaten des Benzols begünstigen [1]). So gestalten sich die Verhältnisse ziemlich einfach; complicirter hingegen werden sie, wenn schon 2 Substituenten im Benzolkern vorhanden sind und nun beide ihren Einfluss auf ein neu hinzutretendes Radical geltend zu machen suchen; hier lässt sich mit Bestimmtheit wenigstens nicht immer vorhersagen, welcher Abkömmling gebildet werden wird, erst der Versuch kann entscheiden. So steht z. B. die Frage offen: an welche Stelle wird das Halogen wandern, wenn 2 in *o*-Stellung zu einander befindliche Punkte der eine durch Carboxyl, der andere durch die monoacetylirte Amidogruppe besetzt sind? Durch die Art und Stellung der Substituenten wird in diesem Falle eine gemeinsame orientirende Wirkung ausgeübt; $NHCOCH_3$, sucht als Substituent 1. Classe das



Halogen zu sich in *o*- oder *p*-Stellung, COOH als Substituent 2. Classe den Ankömmling zu sich in *m*-Stellung zu bringen, es wird also, wenn wir uns COOH in 1, $NHCOCH_3$ in 2 denken, das Halogen nach 3 oder 5 gelenkt werden, wie aus der Figur leicht ersichtlich ist. Analog der Bromirung von *o*-Acettoluid, wobei das Halogen nach 5 dirigirt wird, konnte man auch hier eine in 5 bromirte *o*-Acetylamidobenzoësäure erwarten.

Der experimentelle Beweis, wohin das Halogen in der That wandert, ist nun auf verschiedene Arten zu führen. Am einfachsten ist es das fragliche Bromderivat zu verseifen und die entstandene

[1]) Lellmann, Principien d. org. Synthese S. 11.

Brom-*o*-amidosäure mit der in 3 oder 5 gebromten zu vergleichen; oder aber man spaltet nach der Brenzreaction Kohlensäure ab und prüft nun auf Identität mit *o*- oder *p*-Bromacetanilid; oder endlich man verseift und versucht nach Skraup den Pyridinring anzulagern, gelingt dies, ist gebromte Chinolinbenzcarbonsäure im Reactionsgemisch nachweisbar, so ist damit die Stellung des Broms in 5 entschieden, da Anilinderivate, die beide *o*-Punkte des Stickstoffs besetzt haben, keine Chinolinabkömmlinge erzeugen können.

Ich wählte den ersten Weg und will nun zunächst beschreiben, wie ich die in Bezug auf die Stellung des Halogens fragliche Brom-*o*-acetylamidobenzoësäure erhielt. *o*-Toluidin wurde in bekannter Weise in seine Acetverbindung durch anhaltendes Kochen mit Eisessig verwandelt, das gebildete *o*-Acettoluid durch Destillation und Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt und nun nach dem Vorgange von Bedson[1]) der Oxydation unterworfen mit dem Unterschiede, dass ohne Zusatz von Essigsäure gearbeitet und auch die zur Oxydation erforderliche Menge Kaliumpermanganat nicht berechnet, sondern einfach so lange ganz allmählich fein zerriebenes Permanganat in die sehr verdünnte kochende Lösung eingetragen wurde, bis die rothe Farbe nicht mehr verschwand; bei einiger Uebung kann man den rothen Stich ganz scharf von dem Braunroth der in der Flüssigkeit suspendirten Mangan-Sauerstoffverbindungen unterscheiden. Es wurde filtrirt, gut ausgewaschen und das im Filtrat befindliche Kalisalz der *o*-Acetylamidobenzoësäure durch Salzsäure zerlegt, die Säure scheidet sich dann voluminös aus; saugt man ab und lässt längere Zeit stehen, so wird die Substanz krystallinisch und zeigt den ihr zukommenden Schmelzpunkt von 180°.

Diese acetylirte *o*-Amidobenzoësäure wurde nun mit Brom behandelt und zwar, da sich bei einem ähnlichen Fall früher bislang noch nicht aufgeklärte Unterschiede ergaben, einmal in wässriger, dann aber auch in Eisessiglösung; beide Arten der Behandlung gaben jedoch dieses Mal dasselbe Resultat, es restirte nach dem Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol eine bei 215—216° schmelzende monobromirte *o*-Acetylamidobenzoësäure, deren Schmelzpunkt bei langsamem Erhitzen tiefer, bei momentanem dagegen höher liegt, wie schon Jackson[2]) angiebt.

Um die Stellung des Halogens nun zu ermitteln, wurde, wie schon angedeutet, die Substanz verseift und also in die entsprechende Amidosäure übergeführt. Man musste jetzt entweder die bei 172° schmelzende Brom-*o*-amidobenzoësäure[3]) $COOH : NH_2 : Br = 1 : 2 : 3$ oder die bei

[1]) Soc. 37, 752.
[2]) Diese Berichte XIV, 886.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 149, 134.

208° schmelzende Säure[1]) $COOH : NH_2 : Br = 1 : 2 : 5$ erwarten, dahingegen restirte ein Körper der bei 211.5—212° schmolz. Eine Stickstoffbestimmung zeigte die richtige Zusammensetzung:

0.2923 g Substanz gaben bei 22° und 757 mm 16.5 ccm = 0.01859 g Stickstoff.

Ber. für $C_6H_3BrNH_2COOH$		Gefunden
N	6.50	6.36 pCt.

Der ermittelte Schmelzpunkt deutete also darauf hin, dass wir es auf keinen Fall mit der in 3 bromirten Säure zu thun hatten; woher kam aber, wenn das Halogen nach 5 gewandert war, dieser Schmelzpunktunterschied? Ferner geben die Darsteller der in 5 bromirten Amidosäure, Hübner und Petermann[1]), an, dass dieselbe mit Kupferacetat einen hellblauen Niederschlag giebt, ich bekam stets ein apfelgrünes Kupfersalz! Diese Differenzen mussten geklärt werden, und ich stellte mir deshalb das Hübner-Petermann'sche Präparat dar, allerdings auf andere Weise als jene Forscher; dieselben gingen von der Benzoësäure aus: Benzoësäure bromirt lässt glatt *m*-Brombenzoësäure entstehen, wird diese nitrirt, so bilden sich zwei *m*-Brom-*o*-nitrobenzoësäuren, $COOH : NO_2 : Br = 1 : 2 : 5$ und $1 : 6 : 5$; beide werden durch fractionirte Krystallisation getrennt; unterwirft man jetzt die Säure $1 : 2 : 5$ der reducirenden Wirkung von Zinn und Salzsäure, so entsteht die *m*-Brom-*o*-amidobenzoësäure $COOH : NH_2 : Br = 1 : 2 : 5$ vom Schmelzpunkt 208°. Dieser Weg schien mir für meine Zwecke nicht genügend glatt zu sein, es bilden sich, wie eben erwähnt, Isomere, deren völlig quantitative Trennung immerhin heikel ist; ferner können bei der Reduction Azokörper und entbromte Amidobenzoësäure[2]) sich bilden, die ohne durch Analyse gerade deutlich nachweisbar zu sein, trotzdem den Schmelzpunkt der in Frage kommenden, absolut rein verlangten *m*-Brom-*o*-amidobenzoësäure herabdrücken würde. Ich schlug daher folgenden, mich auch schneller zum Ziel führenden Weg ein: Reines *o*-Toluidin wurde acetylirt und das *o*-Acettoluid in wässriger Essigsäure bromirt[3]), es restirt alsdann glatt *m*-Brom-*o*-acettoluid, $CH_3 : NHCOCH_3 : Br = 1 : 2 : 5$. Dasselbe wurde gut ausgewaschen, dann in viel Wasser suspendirt und der Oxydation mit Permanganat unterworfen; es braucht wiederum die Menge nicht berechnet zu werden, da das Ende der Reaction leicht an dem Bleiben der rothen Farbe oder auch daran erkannt werden konnte, dass ein herausgenommener Tropfen auf dem Uhrglas nicht mehr erstarrte oder Nadeln auskrystallisiren liess; man braucht also nicht erst — und das

[1]) Ann. Chem. Pharm. 149, 133.

[2]) In den Laugen findet sich z. B. nach den eignen Angaben von Hübner und Petermann stets entbromte Säure.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 252, 318.

ist eine grosse Annehmlichkeit — behufs Abwägung bestimmter Mengen das *m*-Brom-*o*-acettoluid zu trocknen, sondern kann es gleich nach dem Auswaschen feucht weiter verarbeiten, die Oxydation darf nur durch ganz allmählichen Zusatz fein zerriebener kleiner Mengen Permanganat zu der kochenden Lösung geschehen, wobei das verdampfte Wasser wieder zu ersetzen ist. Man filtrirt ab und zerlegt das in Lösung befindliche *m*-Brom-*o*-acetylamidobenzoësäure Kalium durch Salzsäure; die Säure fällt als gelbes Pulver aus, dass durch Umkrystallisiren aus wässerigem Alkohol in dicken gelben Krystallen vom Schmelzpunkt 214°, nach nochmaligem Reinigen als kleine weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 215—216° zu erhalten ist.

0.25465 g Substanz gaben 0.184 g Bromsilber entsprechend 0.0783 g Brom.

Ber. für $C_6H_3BrNHCOCH_3COOH$		Gefunden
Br	30.99	30.75 pCt.

0.46775 g Säure gaben bei 21° und 758.5 mm Druck 23.4 ccm = 0.02669 g Stickstoff.

Ber. für $C_6H_3BrNHCOCH_3COOH$		Gefunden
N	5.44	5.70 pCt.

Aus dieser Acetverbindung, deren Reinheit die Analysen gezeigt haben, wurde nun durch Verseifen die *m*-Brom-*o*-amidobenzoësäure hergestellt, die also ihrer Entstehung nach unbedingt identisch ist mit der von Hübner und Petermann dargestellten. Aber auch sie zeigte einen Schmelzpunkt von 211.5—212° [1]) und gab nicht ein hellblaues, sondern rein apfelgrünes Kupfersalz; der bei 208° schmelzende Körper scheint also in der That eine durch die Art der Gewinnung entstandene Beimengung zu enthalten, die sich durch Veränderung des Schmelzpunktes und der grünen Farbe des Kupfersalzes besonders deutlich zu erkennen giebt. Im übrigen stimmen meine Beobachtungen mit denen der genannten Forscher überein. So krystallisirt z. B. das Baryumsalz, durch Kochen von Baryumcarbonat mit Säure leicht herzustellen, mit 4 Mol. Wasser, die durch directe Analyse schlecht nachweisbar sind, denn unter 100° entweichen nur 3 Moleküle, während das 4. erst weit über 100° unter theilweiser Zersetzung der Substanz fortgeht [2]); die Barytbestimmung weist aber deutlich auf 4 Mol. Krystallwasser hin:

0.3495 g Baryumsalz gaben in Wasser gelöst und mit Kaliumsulfat versetzt 0.126 g Baryumsulfat entsprechend 0.0741 g Baryum.

Ber. für $(C_6H_3BrNH_2COO)_2Ba + 4H_2O$		Gefunden
Ba	21.46	21.20 pCt.

---

[1]) Das benutzte Thermometer habe ich mit einem aus dem Institut des Hrn. Louis Müller-Unkel in Braunschweig hervorgegangenen, von der Physikal. technischen Reichsanstalt in Charlottenburg als normal befundenen Instrumente verglichen, bezüglich danach corrigirt.

[2]) Genau dieselben Angaben finden sich in der Hübner-Petermann'schen Abhandlung, Ann. Chem. Pharm. **149**, 133.

Die durch Bromirung von *o*-Acetylamidobenzoësäure entstandene Säure zeigte genau denselben Schmelzpunkt wie die in 5 bromirte *o*-Acetylamidosäure, und nach Abspaltung der Acetylgruppen restirte in beiden Fällen die gleiche Amidosäure; es ging also hieraus schon eine Identität beider Producte hervor, die noch mehr bestätigt wurde durch die übrigen Eigenschaften und Reactionen: die aus wässrigem Alkohol in langen gelblich-weissen Nadeln vom Schmp. 211.5—212° umkrystallisirten Brom-*o*-amidobenzoësäuren riechen angenehm aromatisch, die wässrigen Lösungen färben sich bei directem Sonnenlicht bald violett bis braun, ebenfalls die der Barytsalze, die alkoholischen Lösungen fluoresciren schwach blau. Die Barytsalzlösungen geben beide folgende charakteristische Reactionen:

mit essigsaurem Kupfer [1])	einen	apfelgrünen,	flockigen	Niederschlag,
» $AgNO_3$	»	weissen	»	»
» $Pb(NO_3)_2$	»	»	»	»
» $FeCl_3$	»	violetten	»	»
» $FeSO_4$	»	gelben	»	»
» $HgCl_2$	»	weissen krystall.	»	»

Beide Barytsalze verlieren beim Erwärmen auf 80—100° 3 Mol. Wasser, das 4. geht erst weit über 100° unter theilweiser Zersetzung der Substanz fort. Die Acetylverbindungen beider Säuren krystallisiren aus wässrigem Alkohol in dicken, goldgelben Krystallen und bei nochmaliger Reinigung in feinen weissen Krystallen vom Schmelzpunkt 215—216°, wobei zu beachten, dass, wenn schnell erhitzt wird, der Schmelzpunkt höher, bei langsamem Erhitzen der Schmelzpunkt tiefer gefunden wird. Die Acetylverbindungen sind leicht löslich in Methyl- und Aethylalkohol, Aether, Eisessig, schwerer in Chloroform, fast gar nicht in Benzol und Schwefelkohlenstoff.

Alle diese Reactionen stimmen so überein, dass an einer Identität der zu vergleichenden Säuren nicht mehr gezweifelt werden kann. Da nun die eine Brom-*o*-amidobenzoësäure gemäss ihrer Herstellung das Halogen in 5 hat, $COOH : NH_2 : Br = 1 : 2 : 5$, so muss dasselbe auch bei der andern der Fall sein, d. h. *o*-Acetylamidobenzoësäure geht durch Bromirung in *m*-Brom-*o*-acetylamidobenzoësäure über oder mit andern Worten: stehen im Benzolring Carboxyl und acetylirtes Amid in *o*-Stellung, so wird bei Einführung von Halogen dieses an das zur Amidogruppe in *p*-, zum Carboxyl also in *m*-Stellung befindliche Kohlenstoffatom gebunden.

[1]) Auch mineralsaurem Kupfer.

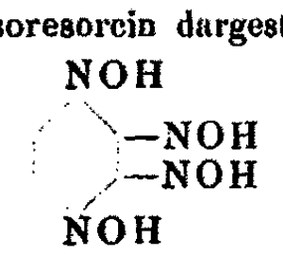
315. R. Nietzki und Ludwig Schmidt: Ueber das benachbarte Tetramidobenzol.

(Eingegangen am 24. Juni.)

Das symmetrische Tetramidobenzol wurde vor etwa 2 Jahren von Nietzki und Hagenbach dargestellt, während die beiden anderen theoretisch möglichen Modificationen bis jetzt unbekannt geblieben waren.

Allerdings erhielten Nietzki und Hagenbach durch Reduction des Dinitrodiacetylparaphenylendiamins eine Anhydrobase, welche als Diäthenylderivat des benachbarten Tetramidobenzols aufgestellt werden musste, doch konnten die beiden Aethenylgruppen daraus in keiner Weise entfernt werden.

Das von H. Goldschmidt und Strauss durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Dinitrosoresorcin dargestellte Dichinoyltetroxim



musste bei der Reduction, falls dieselbe in normaler Weise verläuft, das benachbarte Tetramidobenzol liefern.

Mit freundlicher Genehmigung des Hrn. H. Goldschmidt haben wir diesen Versuch ausgeführt.

Zur Darstellung des Tetroxims bedienten wir uns des käuflichen Dinitrosoresorcins, welches gegenwärtig in grosser Reinheit in den Handel kommt und unter dem Namen Solidgrün oder Chlorine als beizenziehender Farbstoff Verwendung findet. Die käufliche Paste wurde, nachdem ihr Trockengehalt festgestellt war, mit verdünntem Alkohol angeschlemmt und unter Zusatz von etwas mehr als der berechneten Menge an salzsaurem Hydroxylamin so lange gekocht, bis alles in Lösung ging. Nach dem Verdünnen mit Wasser und etwa 24stündigem Stehen hatte sich das Tetroxim in Form eines gelben krystallinischen Niederschlags abgeschieden.

Letzteres wurde gut ausgewaschen und noch feucht in saure Zinnchlorürlösung eingetragen. Für 50 g angewandten Dinitrosoresorcins bedienten wir uns einer Lösung von 200 g Zinnsalz in 300 g concentrirter Salzsäure. Das Eintragen muss sehr allmählich geschehen und namentlich jede Klumpenbildung, sowie eine zu starke Temperaturerhöhung vermieden werden. Sobald etwa die Hälfte der Substanz eingetragen ist, fügt man etwas metallisches Zinn hinzu um das gebildete Chlorid wieder zu reduciren. Die Abscheidung des Reductionsproductes bereitete anfangs einige Schwierigkeiten. Ein Zinndoppelsalz wollte nicht auskrystallisiren, und ein Abdampfen der durch

Schwefelwasserstoff entzinnten Lösung bewirkte ein Verschmieren der Substanz.

Versetzt man die Reductionsflüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure und darauf mit Alkohol, so scheidet sich ein sehr schwerlösliches Sulfat in nahezu farblosen Blättchen ab.

Das Salz ist in kaltem wie in heissem Wasser ausserordentlich schwerlöslich und lässt sich nicht direct umkrystallisiren. Es löst sich jedoch mit grosser Leichtigkeit in concentrirter Salzsäure, ohne sich beim Verdünnen mit Wasser aus dieser Lösung abzuscheiden. Eine vollständige Abscheidung erfolgt jedoch auf Zusatz von Weingeist. Die Analyse zeigte, dass hier ein zweisäuriges Sulfat des Tetramidobenzols von der Formel: $C_6H_2(NH_2)_4H_2SO_4$ vorlag.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	IV.	
C	30.50	30.19	30.31	—	—	—	—	pCt.
H	5.09	5.70	5.52	—	—	—	—	»
N	23.72	—	—	23.62	23.34	—	—	»
H_2SO_4	41.52	—	—	—	—	42.01	41.66	»

Versetzt man die salzsaure Lösung des Sulfats vor der Fällung durch Alkohol mit einem Schwefelsäureüberschuss, so wurde ein Salz mit bedeutend höherem Säuregehalt erhalten, doch gelang es weder das viersäurige noch das dreisäurige Salz festzustellen. Eine mikroskopische Untersuchung zeigte, dass das erhaltene Product ein Gemenge verschieden krystallisirender Salze war, welche theilweise schon durch Abwaschen mit Alkohol zersetzt wurden.

Das benachbarte Tetramidobenzol unterscheidet sich mithin von der symmetrischen Modification durch geringere Basicität. Letztere bildet ein viersäuriges Chlorhydrat und für gewöhnlich ein dreisäuriges Sulfat. Durch einen grossen Schwefelsäureüberschuss konnte auch ein viersäuriges Sulfat erhalten werden.

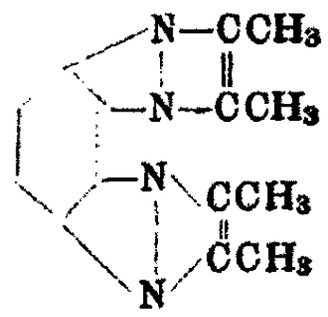
Die aus dem Sulfat abgeschiedene Base wird an der Luft sehr schnell durch Oxydation verändert. Die übrigen Salze der Base sind leicht löslich und konnten nicht in zur Analyse geeigneter Form erhalten werden. Das Pikrat bildet schöne, gelbe Blättchen. Es zersetzt sich jedoch beim Trocknen, vermuthlich unter theilweiser Reduction der Pikrinsäure.

Durch Oxydationsmittel werden die Tetramidobenzolsalze braun gefärbt, ohne dass sich, wie bei der symmetrischen Modification eine charakteristische Imidverbindung ausscheidet.

Als Orthoverbindung giebt es mit Diketonen die Azin- oder Chinoxalinreaction. Besonders schön ist das mit Diacetyl erhaltene Chinoxalin.

Versetzt man die salzsaure Lösung des Sulfats mit überschüssigem Diacetyl und erwärmt gelinde, so scheiden sich feine, goldgelbe Nadeln

aus, welche durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol rein erhalten werden konnten. Die Analyse der bei 120° getrockneten Substanz zeigte, dass hier ein Dichinoxalin von der Formel:



vorlag.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_4$	Gefunden I.	II.	
C	70.59	70.35	—	pCt.
H	5.88	6.16	—	»
N	23.52	—	23.57	»

Der Körper schmilzt bei 218°.

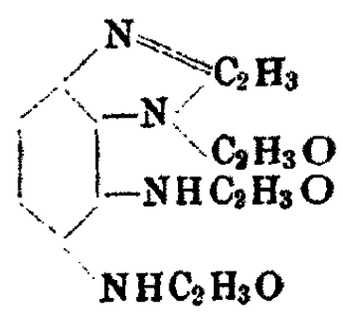
Mischt man das schwefelsaure Tetramidobenzol mit entwässertem Natriumacetat, und erwärmt mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade, so gesteht die Masse bald zu einem Brei von nadelförmigen Krystallen. Auf Zusatz von Wasser lösen sich diese wieder auf. Das Product wurde zur Entfernung der Essigsäure auf dem Wasserbade mehrmals unter Zusatz von Wasser zur Trockne verdampft, und der Rückstand dann mit heissem Alkohol ausgezogen.

Beim Erkalten dieses Auszuges scheiden sich lange, seidenglänzende Nadeln ab, welche durch öfteres Umkrystallisiren farblos, und vom constanten Schmelzpunkt 260° erhalten wurden.

Die Analyse führte zu der Formel: $C_{14}H_{16}N_4O_4$.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	
C	54.90	54.59	55.06	—	pCt.
H	5.88	6.45	6.29	—	»
N	18.30	—	—	18.59	»

Die Formel $C_{14}H_{16}N_4O_4$ würde einem Tetracetyltetramidobenzol $C_6H_2(NHC_2H_3O)_4$ entsprechen. Die weiter unten angegebenen Reactionen machen es jedoch unwahrscheinlich, dass der Körper ein Tetracetylderivat ist, es scheint hier vielmehr eine triacetylirte Aethenylbase vorzuliegen, welcher die Constructurformel



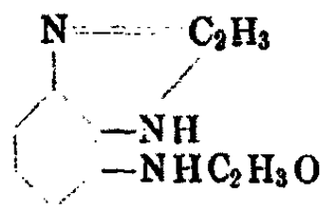
zukommt. Nach den gefundenen Zahlen müsste die Substanz ausserdem ein Molekül Wasser enthalten.

Dass der Körper kein einfaches Acetylderivat ist, geht schon aus seiner leichten Löslichkeit in verdünnten Säuren hervor. Versetzt man die Lösung in verdünnter Salzsäure mit Ammoniak, so scheiden sich nach kurzer Zeit farblose Nadeln aus. Schon das Aussehen derselben zeigt, dass die Substanz eine Veränderung erlitten hat. Der Schmelzpunkt ist auf 176° gesunken, und eine Analyse des aus heissem Wasser umkrystallisirten Körpers führte jetzt zu der Formel $C_{12}H_{14}N_4O_2$.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	58.54	58.23	—	pCt.
H	5.69	6.29	—	»
N	22.35	—	22.25	»

Es war somit eine Acetylgruppe abgespalten und der Körper gleichzeitig wasserfrei geworden.

Der neuen Substanz musste die Constitutionsformel



NHC_2H_3O

zukommen. Wir hatten anfangs geglaubt, dass das ursprüngliche Acetylirungsproduct nichts anderes wäre als das Acetat der letzteren Base. Alsdann müsste es durch blosses Auflösen derselben in Essigsäure zu erhalten sein. Der Versuch bestätigte diese Voraussetzung nicht, der Körper liess sich jedoch leicht durch Erwärmen der bei 176° schmelzenden Base mit Essigsäureanhydrid darstellen, so dass die Annahme, dass hier ein krystallwasserhaltiges Acetylderivat vorliegt, wohl gerechtfertigt erscheint. Versetzt man die heisse wässrige Lösung der Base mit einer ebenfalls wässrigen Pikrinsäurelösung, so fällt ein in schönen gelben Nadeln krystallisirendes Pikrat aus, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{12}H_{14}N_4O_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$ entsprach.

	Berechnet	Gefunden	
C	45.47	45.73	pCt.
H	3.57	4.00	»

Löst man das Acetylirungsproduct des Tetramidobenzols, oder auch die daraus dargestellte, bei 176° schmelzende Base in verdünnter Schwefelsäure und verdampft auf dem Wasserbade, so scheidet Weingeist aus dem syrupartigen Rückstand farblose Nadeln eines Sulfats

ab. In Wasser ist dasselbe leicht löslich, und Ammoniak fällt jetzt aus dieser Lösung eine Base, welche farblose Nadeln bildet, aber mit keinem der beiden vorher beschriebenen Körper identisch ist. Ihr Schmelpunkt liegt bei 145°.

Die Analyse führte zu der Formel $C_{10}H_{10}N_4$, also zu der eines Diäthenyltetramidobenzols.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	64.51	64.41	—	pCt.
H	5.37	5.82	—	»
N	30.10	—	30.01	»

Versetzt man die salzsaure Lösung der Base mit Platinchlorid, so scheidet sich ein in schönen gelben Nadeln krystallisirendes Platindoppelsalz aus, welchem, bei 130° getrocknet, die Zusammensetzung $C_{10}H_{10}N_4(HCl)_2PtCl_4$ zukommt.

	Berechnet	Gefunden
Pt	32.60	32.62 pCt.

Pikrinsäure erzeugt ein in gelben Nadeln krystallisirendes zweisäuriges Pikrat.

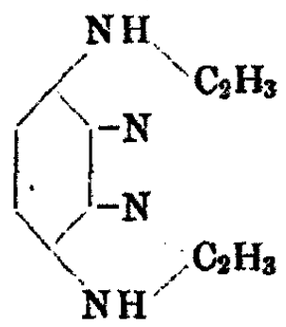
	Berechnet für $C_{10}H_{10}N_4(C_6H_2(NO_2)_3OH)_2$	Gefunden
C	40.99	41.20 pCt.
H	2.48	2.80 »

Durch Reduction des Diacetyldinitroparaphenylendiamins mit Zinnchlorür und Salzsäure erhielten Nietzki und Hagenbach ein Diäthenyltetramidobenzol, welchem nach allen vorliegenden Thatsachen die benachbarte Stellung zugeschrieben werden musste. Dasselbe ist von der letztbeschriebenen Base völlig verschieden. Diese schmilzt bei 145°, jene bei 210°.

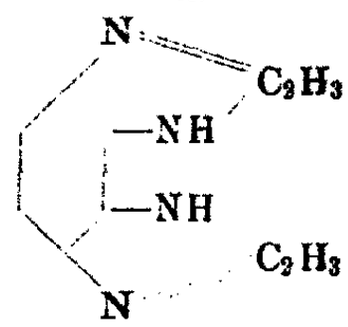
Ausserdem zeichnet sich die früher beschriebene Diäthenylbase dadurch aus, dass sie sowohl im freien Zustande als in Form ihrer Salze ein nicht zu entfernendes Wassermolekül enthält.

Da die beiden, an die Aethenylgruppe gebundenen Stickstoffatome nicht gleichwerthig sind, so liessen sich hier Isomeriefälle im Sinne der nachstehenden Formeln annehmen:

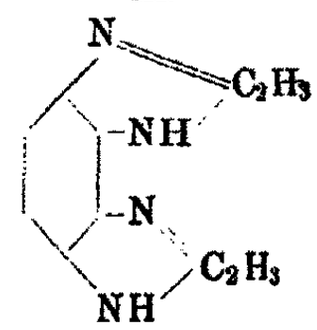
I.



II.



III.



Für den aus Dinitrodiacetylparaphenylendiamin dargestellten Körper ist wohl die Formel I die wahrscheinlichste, während für die Constitution der aus Tetramidobenzol erhaltenen wenig Anhaltspunkte vorliegen.

Basel. Universitätslaboratorium.

---

316. R. Nietzki und Friedrich Schmidt: Ueber Dioxychinon und einige Derivate desselben.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 24. Juni.)

Vor etwa einem Jahre[1]) haben wir durch Behandeln des Typkeschen Diimidoresorcins mit Alkalilauge ein Dioxychinon dargestellt, welches sich durch Reductionsmittel leicht in ein farbloses Tetraoxybenzol überführen liess. Der glatte Uebergang des Dioxychinons in Nitranilsäure zeigte, dass hier die symmetrische Modification vorlag, der Körper somit als die Muttersubstanz der sogenannten Anilsäuren angesehen werden musste. Die Widersprüche, in welchen diese Resultate zu den früher von K. Loewy[2]) erhaltenen standen, sind kürzlich durch eine Arbeit von Böniger[3]) aufgeklärt worden, und sowohl Dioxychinon als Tetraoxybenzol müssen als die einzigen bis jetzt bekannten Körper ihrer Zusammensetzung angesehen werden.

Wir haben inzwischen diese Arbeit fortgesetzt und namentlich unsere Ansicht über die Constitution der beschriebenen Körper durch Darstellung weiterer Derivate zu begründen gesucht.

Für die Darstellung des als Ausgangsmaterial dienenden symmetrischen Diamidoresorcins haben wir uns nicht mehr des von Typke angegebenen Verfahrens der Acetylirung und Nitrirung bedient. Wir benutzten die von v. Kostanecki beobachtete Bildung des Körpers aus den Disazoverbindungen des Resorcins. Das nach der Vorschrift von v. Kostanecki in beliebigen Mengen leicht zu bereitende symmetrische Resorcindisazobenzol wurde mit Zinnchlorür, Zinn und Salzsäure reducirt und die erhaltene Lösung mit Alkohol und ziemlich

---

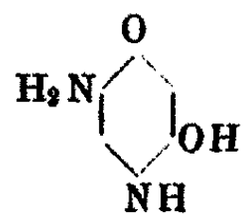
[1]) Diese Berichte XXI, 2375.
[2]) Diese Berichte XXI, 2385.
[3]) Diese Berichte XXII, 1284.

viel Schwefelsäure versetzt. Das nach einiger Zeit auskrystallisirende Sulfat wird durch Abwaschen mit Weingeist von schwefelsaurem Anilin und anhaftendem Zinn befreit und kann meist direct verarbeitet werden.

Da sich das Salz wegen seiner Schwerlöslichkeit schwierig umkrystallisiren lässt, wurde da, wo eine grössere Reinheit erwünscht war, folgendermaassen verfahren: man kocht mit einer eben ausreichenden Menge von Chlorbaryumlösung und führt es dadurch in das leichtlösliche Chlorhydrat über. Durch Zusatz von Schwefelsäure und Alkohol zu der abfiltrirten Lösung wird alsdann das Sulfat in ziemlich reinem Zustande abgeschieden.

Für die Darstellung der Imidverbindung verfuhren wir nach Typke's Angaben. Handelte es sich darum, den Körper besonders rein zu erhalten, so wurde das Sulfat unter Zusatz der äquivalenten Menge Natriumacetat mit Wasser erwärmt. Es geht dabei leicht in Lösung, und Letztere kann filtrirt werden. Durch Zusatz von überschüssigem Ammoniak und Durchsaugen von Luft erhält man alsdann die Imidverbindung frei von mechanischen Verunreinigungen.

Der glatte Uebergang des Typke'schen Diimidoresorcins in Dioxychinon lässt nun die Vermuthung zu, dass dieser Körper kein wirkliches Diimid ist, sondern dass ihm die Constitutionsformel



zukommt. Da Typke den Stickstoffgehalt der Substanz nicht bestimmt hat, so vermutheten wir anfangs, dass bei der Oxydation des Diamidoresorcins bereits ein Ammoniakaustritt stattgefunden hätte und der Körper ein Amidooxychinon sei. Eine Stickstoffbestimmung bestätigte jedoch die Typke'sche Formel:

	Berechnet	Gefunden
N	20.29	20.73 pCt.

Da wir das Dioxychinon mittlerweile in grösseren Mengen und im reineren Zustande erhalten haben, möchten wir die früher gegebene Beschreibung desselben in einigen Punkten ergänzen. Während sich der Körper im unreinen Zustande beim Kochen mit Wasser, Alkohol und Eisessig zersetzt, lässt sich die reine Substanz aus diesen Lösungsmitteln unverändert krystallisiren.

Die sicherste Reinigungsmethode bietet die Krystallisation des Kalium- oder Natriumsalzes. Man löst das rohe Salz in möglichst wenig Wasser, wobei eine Temperatur von mehr als 80° C. zu vermeiden ist, und versetzt die Lösung mit überschüssiger Alkalilauge.

Durch mehrmaliges Wiederholen dieser Operation konnte das Kaliumsalz in Form von langen rothen Nadeln erhalten werden, welche sich vom chloranilsauren Kalium nur durch die gelbstichigere Farbe unterscheiden.

Versetzt man die Lösung eines Dioxychinonsalzes mit einer alkalischen Lösung der genau berechneten Brommenge und säuert an, so entsteht ein rother Niederschlag von Bromanilsäure, welche sich in allen Eigenschaften mit der aus Bromanil dargestellten identisch zeigte.

Dianilidochinon.

Dioxychinon wird von warmem Anilin zunächst unverändert gelöst, bei stärkerem Erhitzen nimmt die Flüssigkeit eine dunkel rothbraune Färbung an, und schon bei geringer Abkühlung scheiden sich stahlblau glänzende Blättchen aus.

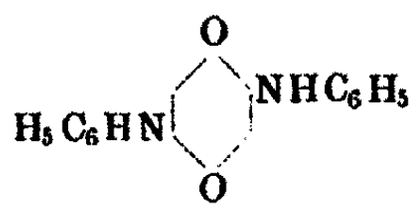
Der Körper wurde durch Abwaschen mit Alkohol von anhaftendem Anilin befreit. Er erwies sich in allen indifferenten Lösungsmitteln so gut wie unlöslich, löste sich jedoch ziemlich leicht in siedendem Anilin. Concentrirte Schwefelsäure nahm ihn mit violetter Farbe auf. Die Analyse führte zu der Formel: $C_6H_2O_2(NHC_6H_5)_2$.

	Berechnet	Gefunden
C	74.48	74.31 pCt.
H	4.83	5.10 »
N	9.65	9.81 »

Der Körper besitzt somit die Zusammensetzung der schon vor längerer Zeit von A. W. Hofmann durch Einwirkung von Anilin auf Chinon dargestellten Substanz, welche unter dem Namen Chinondianilid oder Dianilidochinon bekannt ist. Wir haben nun den letzteren Körper nach Hofmann's Angaben dargestellt und eine genaue Vergleichung liess die Substanzen als identisch erkennen! Beide zeigten denselben, allerdings oberhalb der Thermometergrenze liegenden Schmelzpunkt, ebenso dieselbe Krystallform und ihre Schwefelsäurelösungen zeigten genau die gleichen Farbennüancen.

Die Bildung der Substanz aus Chinon beweist, dass die Chinonsauerstoffatome intact bleiben, es müssen somit bei der Einwirkung von Anilin auf Dioxychinon die Hydroxylgruppen durch Reste des Ersteren ersetzt werden.

Dadurch kennzeichnet sich das Dianilidochinon als Paraderivat und die ihm zukommende Constitutionsformel ist die Folgende:

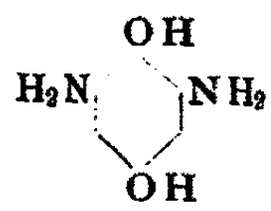


Diamidohydrochinon.

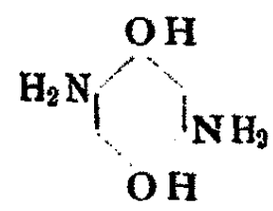
Durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf fein zertheiltes Dioxychinon stellten wir das Dioxim dieses Körpers dar (l. c.). Durch Reduction mit saurer Zinnchlorürlösung wird dasselbe leicht und glatt in die entsprechende Amidoverbindung umgewandelt. Man trägt zweckmässig das noch feuchte Dioxim in die Lösung von Zinnchlorür in 2 Theilen concentrirter Salzsäure allmählich ein und erwärmt schliesslich auf dem Wasserbade. Durch Einleiten von Salzsäuregas in die Flüssigkeit lässt sich der gebildete Amidokörper in Form des zinnfreien Chlorhydrats fast völlig abscheiden. Versetzt man die Lösung desselben mit verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich ein schwerlöslicher, in schönen, farblosen Nadeln krystallisirendes Sulfat aus. Die Analyse dieses Salzes zeigte, dass hier das erwartete Diamidohydrochinon entstanden war.

	Berechnet für $C_6(OH)_2(NH_2)_2H_2SO_4$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	30.25	30.98	30.60	—	—	pCt.
H	4.20	4.50	4.60	—	—	»
N	11.77	—	—	11.90	—	»
H_2SO_4	41.18	—	—	—	41.39	»

Nietzki und Preusser[1]) stellten vor einiger Zeit ein Diamidohydrochinon durch Reduction des Nitrohydrochinons dar, welchem sie die unsymmetrische Constitution:



zuschrieben. Der vorliegenden Substanz konnte nur die symmetrische Formel:



zukommen. In der That zeigten sich beide Körper als völlig von einander verschieden. Das aus Dioxychinondioxim erhaltene Product geht durch oxydirende Agentien leicht in schwerlösliche, schön krystallisirende Oxydationsproducte über, während der aus Dinitrohydrochinon dargestellten Modification diese Eigenschaft völlig abgeht. Die betreffende Substanz erhält man sowohl durch Zusatz von Eisenchlorid zu der Lösung eines Salzes, als auch durch Einwirkung des Luftsauerstoffs auf die ammoniakalische Lösung.

---

[1]) Diese Berichte XX, 3137.

Der Körper bildet rothe violettschimmernde Nadeln, welche dem Diimidoresorcin von Typke sehr ähnlich sehen. In concentrirten Säuren ist es mit rothvioletter Farbe löslich.

Die Analyse zeigte, dass der Körper zwei Wasserstoffatome weniger enthielt als das Diamidohydrochinon:

	Ber. für $C_6H_6N_2O_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	52.18	52.05	—	pCt.
H	4.35	4.50	—	»
N	20.29	—	20.10	»

Ob hier ein Diamidochinon oder ein Diimidohydrochinon vorliegt, muss vorläufig noch unentschieden bleiben. Erwärmt man das salzsaure oder schwefelsaure Diamidohydrochinon mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, so entsteht ein farbloser in schönen bei 225° schmelzenden Nadeln krystallisirender Körper, welcher, wie die Analyse zeigte, ein Tetracetylderivat ist.

	Berechnet für $C_6H_2(OC_2H_3O)_2(NHC_2H_3O)_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	54.54	54.52	—	pCt.
H	5.20	5.21	—	»
N	9.09	—	9.48	»

Wie Nietzki und Preusser zeigten, geht das Tetracetylderivat des unsymmetrischen Diamidohydrochinons bei der Behandlung mit Alkali und Luft mit grosser Leichtigkeit in ein Diacetyldiamidochinon über, welches sich aus der alkalischen Lösung in Gestalt von charakteristischen goldgelben Blättchen ausscheidet.

Das vorliegende Acetylderivat zeigte unter denselben Umständen keine ähnliche Reaction. Erwärmt man die Substanz mit überschüssiger Sodalösung, so löst sie sich auf, aber beim Stehen an der Luft scheidet sich nichts ab. Säuert man an, und fügt Eisenchlorid hinzu, so fallen schmale, goldgelbe Blättchen aus. Der entstandene Körper lässt sich aus Weingeist leicht umkrystallisiren, man erhält ihn daraus in schönen, beim Trocknen verwitternden Blättchen. Die Analyse gab jedoch nicht das erwartete Resultat. Sie zeigte, dass hier ein Stickstoffatom ausgetreten und durch Sauerstoff ersetzt worden war.

Die Zusammensetzung der Substanz entsprach der Formel: $C_6H_2(NHC_2H_3O)O_2 . OH$, mithin einem Acetylamidooxychinon.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	53.04	53.23	—	pCt.
H	3.87	4.25	—	»
N	7.73	—	7.85	»

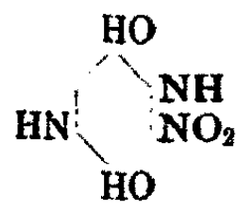
Der Körper besitzt, wie durch Anwesenheit eines Hydroxyls erklärlich, schwach saure Eigenschaften. Er schmilzt bei 170° und sublimirt bei höherer Temperatur unzersetzt.

Nitrodiimidohydrochinon und Triamidohydrochinon.

Diamidohydrochinon sowie das daraus entstehende Imid, lassen sich durch gemässigte Einwirkung von Salpetersäure in ein, in gelben Nadeln krystallisirendes Nitroderivat überführen. Für die Darstellung des Körpers erwies sich folgendes Verfahren als zweckmässig:

Man suspendirt 1 Theil schwefelsaures Diamidohydrochinon in 8 Theilen Eisessig und fügt 1 Theil gewöhnlicher Salpetersäure von 1.4 spec. Gewicht hinzu. Sobald die Reaction, welche sich durch Gelbfärbung und schwache Entwicklung rother Dämpfe anzeigt, beginnt, mässigt man dieselbe durch Kühlen. Das Diamidohydrochinonsulfat löst sich allmählich zu einer gelben Flüssigkeit, und nach einiger Zeit scheiden sich orangefarbene Nadeln aus, welche sich durch Zusatz von Wasser noch vermehren.

Aus Alkohol krystallisirt die Substanz in kleinen orangerothen Nadeln oder in kurzen, dicken Prismen, welche eine hellere Farbe besitzen. Die Analyse zeigte, dass hier eine Nitrogruppe eingetreten und gleichzeitig zwei Wasserstoffatome durch Oxydation entfernt waren. Es war somit das Nitroderivat des durch Oxydation des Diamidohydrochinon entstehenden Imidkörpers. Die Beständigkeit der Substanz gegen Salpetersäure und salpetrige Säure macht das Vorhandensein freier Amidogruppen unwahrscheinlich. Es ist daher die nachstehende Constitutionsformel wohl die wahrscheinlichste:



Ber. für $C_6H_5N_3O_4$		Gefunden I.	II.	III.	
C	39.34	39.30	39.73	—	pCt.
H	2.73	3.43	3.31	—	»
N	22.95	22.95	—	23.29	»

Da der Körper sich auch aus dem Oxydationsproduct des Diamidohydrochinons durch Einwirkung von Salpetersäure bildet, so ist es wohl richtiger letztere Substanz für ein Diimidohydrochinon, als für ein Diamidochinon zu halten, eine Auffassung, welche durch das Fehlen basischer Eigenschaften gestützt wird.

Das umkrystallisirte Nitrodiimidohydrochinon wird durch Zinnchlorür und Salzsäure nur schwierig reducirt. Am besten gelingt die Reduction, wenn man das Product im fein zertheiltem Zustande, wie

man es bei der Darstellung erhält und noch feucht verarbeitet. Aus der zinnhaltigen Lösung liess sich durch Salzsäure nichts abscheiden, versetzt man dieselbe jedoch mit Alkohol und fügt verdünnte Schwefelsäure hinzu, so krystallisiren farblose Nadeln eines Sulfats aus. Durch mehrmaliges Auflösen in Wasser und vorsichtiges Abscheiden durch Alkohol unter Zusatz von etwas Schwefelsäure, liess sich dasselbe rein erhalten. Die Analyse zeigte, dass hier das normale Sulfat des Triamidohydrochinons von der Formel: $[C_6H(NH_2)_3(OH)_2]_2(H_2SO_4)_3$ vorlag.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	
C	23.84	23.66	—	—	pCt.
H	3.97	4.07	—	—	»
N	13.98	—	13.76	—	»
H_2SO_4	48.67	—	—	48.76	»

Durch Einwirkung von Eisenchlorid sowie von Luft in ammoniakalischer Lösung scheidet sich aus den Salzen des Triamidohydrochinons ein in rothen Nadeln krystallisirender Imidkörper ab, auf dessen Untersuchung wir jedoch wegen Mangels an Material verzichten mussten.

Mit Orthodiketonen condensirt sich das Triamidohydrochinon zu Azinen.

Nitrodioxychinon.

Erwärmt man das oben beschriebene Nitrodiimidohydrochinon mit verdünnter Kalilauge, so geht es unter Ammoniakabspaltung in Lösung und beim Erkalten scheiden sich kleine orangegelbe Nadeln aus. Der Körper hat sich als Dikaliumsalz des Nitrodioxychinons erwiesen.

Da das Nitrodiimidohydrochinon zu den nicht leicht zu beschaffenden Körpern gehört, haben wir uns nach einem anderen Ausgangsmaterial für die Darstellung des Nitrodioxychinons umgesehen.

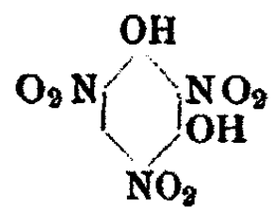
Das symmetrische Diamidoresorcin zeigt gegen Salpetersäure ein ganz ähnliches Verhalten, wie das Diamidohydrochinon. Suspendirt man 1 Theil seines Sulfats in 6—8 Theilen Eisessig und fügt 1 Theil gewöhnlicher Salpetersäure hinzu, so tritt nach einiger Zeit eine Reaction ein, welche durch Kühlung zu mässigen ist. Es scheidet sich eine in dunkelgelben Nadeln krystallisirende Substanz aus, welche dem Nitrodiimidohydrochinon sehr ähnlich ist, sich von diesem jedoch durch noch geringere Löslichkeit in Alkohol unterscheidet. Der Schmelzpunkt war bei beiden Körpern nicht bestimmbar. Die Analyse zeigte, dass hier ein dem Nitrodiimidohydrochinon isomerer Körper vorlag.

	Ber. für $C_6H_5N_3O_4$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	39.34	38.5	—	pCt.
H	2.73	3.36	—	»
N	22.95	—	23.17	»

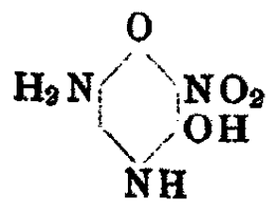
Die Stellung der Nitrogruppe in einem Nitrodiimidoresorcin ist von vorn herein nicht ersichtlich, da hier die Möglichkeit zweier isomerer Modificationen vorliegt.

Unterwirft man die Verbindung der Reduction mit Zinnchlorür, so entsteht ein Diamidoresorcin, welches durch Oxydationsmittel in ein schön krystallisirendes Imid übergeführt wurde. Sowohl das Chlorhydrat des Triamidoresorcins als das Oxydationsproduct liessen sich von den aus der Styphninsäure dargestellten Körpern gleicher Zusammensetzung nicht unterscheiden, so dass die Annahme einer Identität mit diesen wohl gerechtfertigt erscheint.

Da der Styphninsäure unzweifelhaft die Constitution:



zukommt, so muss dem vorliegenden Körper die nachstehende Formel zuertheilt werden:



Erwärmt man das Nitrodiimidoresorcin[1]) mit 10—15 Theilen 10procentiger Kalilauge, so geht es unter Ammoniakentwicklung in Lösung, und beim Erkalten scheiden sich, namentlich auf Zusatz überschüssiger Kalilauge orangegelbe, sternförmig gruppirte Nadeln von Nitrodioxychinonkalium aus. Die Reaction geht viel leichter von statten als bei der Darstellung des Dioxychinons, und eine Zersetzung durch zu langes und zu starkes Erhitzen ist hier viel weniger zu befürchten.

Das Salz zeigt einige Aehnlichkeit mit dem nitranilsauren Kalium, von welchem es sich durch den Mindergehalt einer Nitrogruppe unterscheidet, es ist jedoch in Wasser sehr viel leichter löslich als dieses. Aus der Lösung lässt es sich sowohl durch Kalilauge als durch Alkohol abscheiden.

---

[1]) Obwohl dieser Name nach obiger Auffassung als Chinonimid nicht gerechtfertigt ist, wollen wir ihn doch aus praktischen Gründen beibehalten.

Die Analyse bestätigte die Formel $C_6H(OK)_2O_2NO_2$.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	
C	27.59	27.52	—	—	pCt.
H	0.39	0.92	—	—	»
N	5.36	—	5.47	—	»
K	29.88	—	—	30.14	»

Mit Chlorbaryum sowie mit Silbernitrat giebt die Lösung des Salzes krystallinische gelbe Niederschläge des entsprechenden Baryum- und Silbersalzes.

Das freie Nitrodioxychinon lässt sich durch Säuren aus dem Kaliumsalz nicht abscheiden. Durch Zersetzen des Baryumsalzes mit Schwefelsäure und Verdunsten der Lösung erhielt man es in Gestalt von goldgelben, in Wasser ziemlich leicht löslichen Nadeln.

Amidotetraoxybenzol.

Reducirt man das Nitrodioxychinon mit Zinnchlorür und Salzsäure, so scheidet die erhaltene Lösung auf Zusatz concentrirter Salzsäure silberglänzende, flache Nadeln eines Chlorhydrats ab, welches durch wiederholtes Lösen in Wasser und Ausfällen mit Salzsäure zinnfrei erhalten wurde. Für die Analyse wurde die Substanz im Exsiccator über Kalk getrocknet. Diese zeigte, dass hier das Chlorhydrat des Amidotetraoxybenzols von der Formel $C_6H.NH_2.(OH)_4 + H_2O$ vorlag.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	
C	34.06	34.13	—	—	pCt.
H	4.73	5.03	—	—	»
N	6.62	—	6.40	—	»
Cl	16.86	—	—	16.86	»

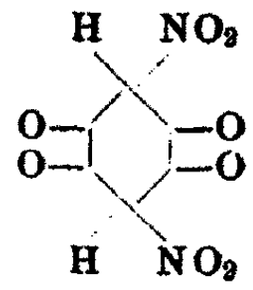
Durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat geht der Körper in ein Pentaacetylderivat über, welches aus Alkohol in schönen, farblosen Nadeln krystallisirt. Es schmilzt bei 242° unter Zersetzung.

	Berechnet für $C_6H(NHC_2H_3O)(OC_2H_3O)_4$	Gefunden I.	II.	
C	52.32	52.20	—	pCt.
H	4.60	4.93	—	»
N	3.82	—	3.84	»

Alle Versuche, das Amidotetraoxybenzol in das Pentaoxybenzol überzuführen, schlugen bis jetzt fehl. Die mit Alkalilauge versetzte Lösung des Salzes färbte sich an der Luft schön blau. Beim Erwärmen trat Ammoniakentwicklung, aber gleichzeitig völlige Zer-

setzung ein. Auch Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr führte bis jetzt nicht zum Ziel.

In einer unlängst erschienenen Publication über die Nitranilsäure spricht Nef[1]) die Ansicht aus, dass dieser Körper kein wahres Dioxychinonderivat, sondern ein Dihydrür des Dichinoyls von der Constitution



sei. Entspricht diese Auffassung den Thatsachen, so liegt kein Grund vor, für das Dioxychinon sowie die Chlor- und Bromanilinsäure eine andere Constitution anzunehmen.

Weder Dioxychinon noch Nitranilsäure konnten bis jetzt acetylirt werden. Die Aetherification gelingt bei der Nitranilsäure nicht, bei dem Dioxychinon nur schwierig, doch scheint es immerhin gewagt, daraus auf die Abwesenheit von Hydroxylen schliessen zu wollen.

Gegen die Nef'sche Auffassung spricht vor allem die Thatsache, dass weder Nitranilsäure noch einer der anderen hier in Frage kommenden Körper auf Orthodiamine unter Bildung von Azinen reagirt. Die hier entstehenden krystallinischen Verbindungen haben sich vielmehr als einfache Diaminsalze erwiesen. Ausserdem erleiden alle wahren Dichinoyle, wie die Rhodizonsäure und die Leukonsäure unter dem Einfluss von Alkalien eine Abspaltung von Kohlenstoff. Das Dioxychinon wird nun zwar durch Kochen mit Alkalilauge zersetzt, es findet dabei jedoch ein gänzlicher Zerfall des Moleküls statt, während Chlor-, Brom- und Nitranilsäure gegen Alkalien ausserordentlich beständig sind.

Basel. Universitätslaboratorium.

---

[1]) Americ. Chem. Journ. 11, 17.

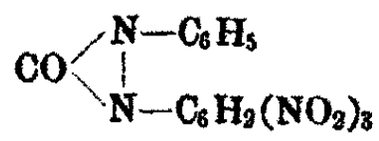
317. Martin Freund: Verwandlung des Trinitrohydrazobenzols in Mononitrosodinitroazobenzol.

(Aus der chemischen Abtheilung des Berliner pharmakol. Instituts.)

(Eingegangen am 26. Juni.)

Vor etwa Jahresfrist habe ich in Gemeinschaft mit B. B. Goldsmith [1]) eine neue Klasse von Verbindungen aufgefunden, welche bei der Einwirkung von Phosgen oder Thiophosgen auf Hydrazide entstehen und die als Derivate des Carbizins resp. Sulfocarbizins betrachtet wurden.

Ich habe damals auch, in der Hoffnung zu dem Trinitrodiphenylcarbizin



zu gelangen, das von E. Fischer [2]) beschriebene Trinitrohydrazobenzol, $C_6H_5NH.NH.C_6H_2(NO_2)_3$, mit einer Benzollösung von Phosgen zwei bis drei Stunden lang im Rohr auf 100° erhitzt. An Stelle der schönen, rothen Krystalle, aus welchen das Ausgangsmaterial besteht, war das Rohr nach der Digestion mit einer reichlichen Menge eines gelben, in Wasser und Alkohol fast unlöslichen Pulvers erfüllt. Dasselbe löste sich in heissem Eisessig und krystallisirte daraus beim Erkalten in prachtvollen, goldgelben Blättchen vom Schmelzpunkt 248°. Die Analyse derselben zeigte jedoch, dass sich nicht die erwartete Verbindung von der Formel $C_{13}H_7N_5O_7$ (C = 45.2 pCt., H = 2.03 pCt., N = 20.3 pCt.) gebildet hatte, sondern dass ein Körper von der Zusammensetzung $C_{12}H_7N_5O_5$ entstanden war:

0.1986 g Substanz gaben 0.3496 g Kohlensäure und 0.0488 g Wasser.

0.1490 g Substanz gaben 31.5 ccm Stickstoff bei 25° und 753 mm Barometerstand.

	Ber. für $C_{12}H_7N_5O_5$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	47.84	48.01	—	pCt.
H	2.3	2.7	—	»
N	23.25	—	23.5	»

Die neue Verbindung unterscheidet sich in ihrer Zusammensetzung von dem Trinitrohydrazobenzol durch den Mindergehalt von einem Molekül Wasser. Eine weitere Beobachtung bestätigte alsbald die Annahme, dass bei der Einwirkung der Benzollösung von Phosgen letzteres gar nicht in Reaction getreten sei, sondern dass nur die erhöhte Temperatur eine Wasserabspaltung hervorgerufen habe. Nach

[1]) Diese Berichte XXI, 1240 und 2456.

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

der Angabe von E. Fischer lässt sich nämlich das Trinitrohydrazobenzol aus Eisessig umkrystallisiren; als ich nun zur Reinigung jener Verbindung eine Portion derselben in siedendem Eisessig zu lösen versuchte, beobachtete ich, dass die rothe Farbe der Krystalle in gelb umschlug. Auf weiteren Zusatz von Eisessig trat Lösung ein und beim Erkalten schieden sich goldgelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 248° ab, die sich in jeder Beziehung mit den oben beschriebenen identisch erwiesen. Wie Eisessig, so ist auch reine Ameisensäure im Stande beim Kochen jene Umwandlung zu bewerkstelligen.

Es war somit erwiesen, dass die Bildung des neuen Körpers von der Formel $C_{12}H_7N_5O_5$ aus dem Trinitrohydrazobenzol durch Abspaltung eines Moleküls Wasser sich vollzieht.

Da die beiden an den Stickstoffatomen hängenden Wasserstoffatome sehr leicht oxydabel sind, so lag die Annahme nahe, dass ein Sauerstoffatom, welches nur einer der Nitrogruppen entnommen sein konnte, mit diesen beiden Wasserstoffatomen ausgetreten sei, unter Bildung eines Mononitrosodinitroazobenzols

$$C_6H_5N:N.C_6H_2<\begin{matrix}(NO_2)_2\\(NO)\end{matrix}.$$

Der Nachweis der Nitrosogruppe vermittelst der Liebermannschen Reaction gelang jedoch nicht. — Noch wurde damals constatirt, dass der gelbe Körper sich in wenig Anilin mit rothbrauner Farbe löst, und dass diese Lösung auf Zusatz von Alkohol feine, bronceartige Krystallblättchen vom Schmelzpunkt 222° absonderte. Als ich vor einiger Zeit, in der Absicht, jene Untersuchung wieder aufzunehmen, mich mit der einschlägigen Litteratur beschäftigte, stiess ich auf eine Abhandlung von Willgerodt und Ferko[1]), in welcher dieselben unter Anderem auch die Verwandlung beschreiben, welche das Trinitrohydrazobenzol beim Kochen mit Eisessig erleidet. Jene Forscher haben dabei einen bei 247.5° schmelzenden, in goldgelben Blättchen krystallisirenden Körper erhalten, der also ohne Zweifel mit der von mir beobachteten Verbindung identisch ist. Merkwürdiger Weise jedoch haben Willgerodt und Ferko bei der Analyse Zahlen erhalten, aus denen sie die Formel $C_{12}H_7N_5O_4$ ableiten. — Beachtenswerth dabei ist jedoch, dass in allen drei Stickstoffbestimmungen, deren Resultate in der Abhandlung angeführt werden, der Stickstoff um mehr als ein Procent zu niedrig gefunden, während die Kohlenwasserstoffzahlen mit den von der Theorie geforderten übereinstimmen.

	Berechnet		Gefunden		
	für $C_{12}H_7N_5O_4$	für $C_{12}H_7N_5O_5$	I.	II.	III.
N	24.56	23.25	23.15	23.26	23.42 pCt.

[1]) Journ. für prakt. Chem. 37, 345.

Willgerodt und Ferko fassen die von ihnen erhaltene Verbindung als ein Dinitrosomononitroazobenzol auf; zur Bildung eines solchen Körpers muss sich also aus dem Trinitrohydrazobenzol ausser den Elementen von einem Molekül Wasser noch ein Sauerstoffatom abspalten. Nun verläuft aber die Reaction so ausserordentlich glatt, dass letztere Annahme sehr unwahrscheinlich wird.

Ich habe zur endgültigen Entscheidung dieser Frage neuerdings ein bei 248° schmelzendes Präparat, welches mir von früher her noch zur Verfügung stand, nochmals analysirt und dabei folgende Zahlen erhalten:

0.1985 g Substanz gaben 0.3459 g Kohlensäure und 0.0467 g Wasser.
0.1752 g Substanz gaben 0.3085 g Kohlensäure und 0.0418 g Wasser.

	Berechnet für $C_{12}H_7N_5N_4$	Berechnet für $C_{12}H_7N_5O_5$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	50.52	47.84	47.53	48.02 pCt.
H	2.46	2.3	2.61	2.64 »

Die aus dem Trinitrohydrazobenzol entstehende Verbindung vom Schmelzpunkt 248° besitzt also die Formel $C_{12}H_7N_5O_5$.

---

318. H. G. Söderbaum und O. Widman: Derivate des *o*-Amidobenzylalkohols.

[Erste Mittheilung.]

(Eingegangen am 26. Juni.)

Vor mehreren Jahren [1]) hat der Eine von uns (Widman) gefunden, dass die Amidooxypropylbenzoësäure:

$$(1)\ HOCO.C_6H_3\begin{cases} C(CH_3)_2.OH & (4) \\ NH_2 & (3) \end{cases}$$

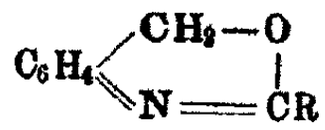
bei der Behandlung mit Säureanhydriden, resp. -chloriden, so leicht in condensirte Basen, die sogenannten Cumazonsäuren, von dem Typus:

$$HOCO.C_6H_2\begin{cases} C(CH_3)_2-O \\ N=\!=\!=C.R \end{cases}$$

übergeht, dass man sogar nur bei Anwendung einer gewissen Vorsicht die uncondensirten Säureamide isoliren kann. Dies machte es a priori wahrscheinlich, dass sich in analoger Weise der *o*-Amido-

[1]) Diese Berichte XVI, 2576.

benzylalkohol mit Säureanhydriden condensiren lassen würde und dass man so leicht die Muttersubstanz der »Cumazonverbindungen«:



darstellen könnte.

Zunächst in dieser Absicht, aber auch, um andere Stickstoffkerne enthaltende Verbindungen, deren Entstehung aus dem *o*-Amidobenzylalkohol vorauszusehen sind, kennen zu lernen, haben wir die unten kurz zu beschreibende Untersuchung vorgenommen.

Das äusserst schwer zugängliche Material dieser Untersuchung, das *o*-Nitrobenzylchlorid, verdanken wir der besonderen Liberalität der Farbwerke in Höchst, welche durch die überaus freundliche Mitwirkung von Herrn Dr. E. von Gerichten uns eine beträchtliche Quantität davon zur Verfügung gestellt haben.

Die Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf *o*-Amidobenzylalkohol.

Wenn *o*-Amidobenzylalkohol mit Essigsäureanhydrid behandelt wird, tritt eine Acetylgruppe zunächst in die Amidogruppe ein, beim Erwärmen wird dann auch die Hydroxylgruppe acetylirt und schliesslich, wenn der Alkohol längere Zeit mit dem Säureanhydrid gekocht wird, wird sogar ein Triacetylderivat gebildet. Der *o*-Amidobenzylalkohol verhält sich also auffallender Weise ganz anders als die Amidooxypropylbenzoësäure, welche schon bei kurzem Erwärmen mit Essigsäureanhydrid in Methylcumazonsäure übergeht. Löst man die Acetylderivate in verdünnter Salzsäure und lässt die Lösungen einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen oder erwärmt man sie kurze Zeit, so werden die Acetamidogruppen verseift; eine Wasserabspaltung erfolgt aber nicht, wie dies bei der Acetamidooxypropylbenzoësäure der Fall ist. Da nun auch andere darauf zielende Versuche, z. B. Erhitzen der Acetylderivate hoch über die Schmelzpunkte erfolglos ausfielen, scheint die Neigung zur Bildung dieses Kerns, so lange er nicht gewisse Substituenten enthält, äusserst gering zu sein, wenn er überhaupt existenzfähig ist [1]).

Die Acetylderivate besitzen basische Eigenschaften, lösen sich sehr leicht auch in sehr verdünnten, starken Mineralsäuren und geben wohl krystallisirte Platinchloriddoppelsalze.

---

[1]) Dies Verhalten ist übrigens mit der Beobachtung Gabriel's zu vergleichen, dass *o*-Amidobenzylamin beim Kochen mit Essigsäureanhydrid nicht ein Anhydroderivat, wohl aber ein Diacetylderivat ergiebt. Diese Berichte XX, 2230.

Acetamidobenzylalkohol, $C_6H_4\begin{cases}CH_2OH & (1)\\ NH.COCH_3 & (2)\end{cases}$,

krystallisirt aus Benzol in langen, oft concentrisch gruppirten Nadeln, welche bei 114° schmelzen. Mit verdünnter Salzsäure längere Zeit in Berührung gelassen oder einige Augenblicke erwärmt, geht die Verbindung in *o*-Amidobenzylalkohol, resp. Zersetzungsproducte davon über:

	Ber. für $C_9H_{11}NO_2$	Gefunden
C	65.45	65.34 pCt.
H	6.67	7.11 »
N	8.48	8.44 »

Das

Chloroplatinat, $\left[C_6H_4\begin{cases}CH_2OH\\ NH.COCH_3\end{cases}HCl\right]_2PtCl_4$

krystallisirt in langen, gezahnten, platten, gelben Krystallen.

	Berechnet für $[C_9H_{11}NO_2.HCl]_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	26.37	26.65 pCt.

o-Acetamidobenzylacetat, $C_6H_4\begin{cases}CH_2OCOCH_3\\ NH.COCH_3\end{cases}$

wurde durch kurzes Erhitzen des Amidoalkohols mit überschüssigem Essigsäureanhydrid erhalten. Es krystallisirt in platten, sternförmig gruppirten Nadeln, die in Benzol sehr leicht löslich sind und bei 91° schmelzen.

	Ber. für $C_{11}H_{13}NO_3$	Gefunden	
C	63.77	63.40	63.18 pCt.
H	6.28	6.56	6.49 »
N	6.76	6.98	— »

Wenn diese Verbindung in wenig Salzsäure gelöst wird und die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur etwa 4 Stunden stehen bleibt, so wird Essigsäure frei gemacht. Neutralisirt man nun mit Kaliumcarbonat, so fällt ein gelbes, nicht erstarrendes Oel aus, welches somit nicht der bei 114° schmelzende Acetamidobenzylalkohol sein kann, sondern ohne Zweifel das *o*-Amidobenzylacetat darstellt. Das Oel wurde in Aether aufgenommen und nach Trocknen mit Chlorcalcium mit trocknem Chlorwasserstoffgas behandelt. Hierbei setzte sich eine weisse Substanz in feinen Nadeln ab, welche somit als das

Hydrochlorat des *o*-Amidobenzylacetats, $C_6H_4\begin{cases}CH_2OCOCH_3\\ NH_2.HCl\end{cases}$

aufzufassen ist.

Ber. für $C_9H_{11}NO_2.HCl$		Gefunden
Cl	17.61	17.87 pCt.

Das Chloroplatinat derselben Verbindung:

$$\left[C_6H_4\begin{cases}CH_2O.CO.CH_3\\NH_2.HCl\end{cases}\right]_2 PtCl_4$$

wird erhalten, wenn das eben beschriebene Acetamidobenzylacetat in der kleinsten Menge gewöhnlicher Salzsäure gelöst und mit concentrirter Platinchloridlösung versetzt wird. Nach einigen Stunden schiesst das Salz in vierseitigen Tafeln oder gezahnten platten Nadeln an.

Ber. für $[C_9H_{11}NO_2.HCl]_2PtCl_4$		Gefunden	
C	29.21	29.11	29.38 p*Ct.*
H	3.24	3.31	3.38 »
Cl	28.73	28.97	— »

o-Diacetamidobenzylacetat, $C_6H_4\begin{cases}CH_2OCOCH_3\\N(COCH_3)_2\end{cases}$

Als der Amidobenzylalkohol mit einem Ueberschuss an Essigsäureanhydrid 2 Stunden gekocht wurde, blieb nach dem Verjagen des Säureanhydrids ein gelbes, zähflüssiges Oel zurück, welches nicht in feste Form gebracht werden konnte. Nach sehr sorgfältiger Reinigung wurde das Oel analysirt. Die Zusammensetzung stimmt genau mit oben angegebener Formel:

Berechnet für $C_{13}H_{15}NO_4$		Gefunden
C	62.65	62.72 pCt.
H	6.02	6.46 »

ω-Oxytolylharnstoffe und Thioharnstoffe nebst daraus erhaltenen Anhydroverbindungen.

ω-Oxytolylharnstoff, $C_6H_4\begin{cases}CH_2OH & (1)\\NH.CO.NH_2 & (2)\end{cases}$

in gewöhnlicher Weise aus Amidobenzylalkohol, Kaliumcyanat und Salzsäure dargestellt, ist in kochendem Wasser ziemlich leicht, in Benzol, Alkohol, Aceton, Methylalkohol u. s. w. sehr schwer löslich. Krystallisirt in vierseitigen Tafeln oder kugelförmig gruppirten Prismen. Die Verbindung schmilzt unscharf und unter heftiger Gasentwicklung bei etwa 180°.

	Berechnet	Gefunden
C	57.83	57.37 pCt.
H	6.02	6.18 »
N	16.87	16.66 »

Dioxytolylharnstoff, $(HO^{1}.CH_3.C_6H_4.N^{2}H)_2CO$. Diese Verbindung bildet sich, wenn man den Oxytolylharnstoff bei 180° erhitzt, bis die Ammoniakentwicklung beendet ist. Sie krystallisirt aus Benzol in weissen, äusserst feinen und biegsamen, bei 108° schmelzenden Nadeln.

	Berechnet	Gefunden
N	10.29	10.40 pCt.

Phendihydroacimiazin[1]), $C_6H_4\begin{cases} CH_2-NH \\ NH-CO \end{cases}$

Der Oxytolylharnstoff löst sich in kalter, gewöhnlicher Salzsäure. Wird die Lösung etwa ¾ Stunde im Wasserbade erwärmt und dann mit Kalilauge übersättigt, so fällt der neue Körper aus. Er krystallisirt aus Benzol in dünnen, glänzenden Schuppen, die bei 160° schmelzen.

	Berechnet für $C_8H_8N_2O$	Gefunden
C	64.87	64.63 pCt.
H	5.40	5.65 »
N	18.92	18.91 »

Die Verbindung ist in kalter Kalilauge so gut wie unlöslich, in kochender, concentrirter aber ziemlich leicht löslich. In verdünnten Säuren löst sie sich sehr leicht und giebt leicht lösliche Salze. Das Hydrochlorat krystallisirt in platten Nadeln.

Das Chloroplatinat, $[C_8H_8N_2O.HCl]_2PtCl_4 + 2H_2O$, krystallisirt in sternförmigen Krystallaggregaten und schmilzt unter Gasentwicklung bei 204—205°. Die Wassermoleküle entweichen bei 100°.

	Berechnet für $[C_8H_8N_2O.HCl]_2PtCl_4 + 2H_2O$	Gefunden
Pt	26.25	25.92 pCt.
H_2O	4.86	5.15 »

Das Chloroaurat, $C_8H_8N_2O.HCl.AuCl_3$, schiesst in kleinen, glänzenden, goldgelben Schuppen an, die unter Zersetzung bei 179° schmelzen.

	Ber. für $C_8H_8N_2O.HCl.AuCl_3$	Gefunden
Au	40.29	40.06 pCt.

---

[1]) Bezüglich der gebrauchten Nomenclatur vergl. O. Widman, Zur Nomenclatur der Verbindungen, welche Stickstoffkerne enthalten (Journ. für pr. Chemie [2], 38, 189 ff.). Betreffend die Constitution der hier beschriebenen Anhydroverbindungen haben wir freilich noch nicht entscheiden können, ob die sauerstoffhaltige Gruppe als: NH—CO oder als: N=C.OH vorhanden ist. Vorläufig sind wohl doch die oben angegebenen Formeln die wahrscheinlichsten.

ω-Oxytolylphenylharnstoff, $C_6H_4\begin{cases}CH_2OH & (1)\\ NH.CO.NH.C_6H_5 & (2)\end{cases}$

Wenn gleiche Mengen *o*-Amidobenzylalkohol und Phenylisocyanat, beide in Benzol gelöst, vermischt werden, erstarrt die Flüssigkeit sofort. Der neue Körper ist ohne weitere Reinigung rein. Er krystallisirt aus kochendem Aceton in äusserst feinen, spitzigen Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 191°. In Lösungsmitteln ist die Verbindung überhaupt sehr schwer löslich.

	Ber. für $C_{14}H_{14}N_2O_2$	Gefunden
C	69.42	69.11 pCt.
H	5.79	6.12 »
N	11.57	11.59 »

Benzophenyldihydroacimiazin[1]), $C_6H_4\begin{cases}CH_2-N.C_6H_5\\ \quad\quad\quad |\\ NH-CO\end{cases}$

Erwärmt man die eben beschriebene Verbindung mit Salzsäure im Wasserbade, so geht sie mindestens zum Theil in Lösung und beim Uebersättigen mit Alkali fällt die Base als eine flockige Fällung aus. Aus Benzol krystallisirt sie in rosettenförmig gruppirten, platten Nadeln, welche bei 143° schmelzen.

	Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O$	Gefunden
N	12.50	12.55 pCt.

Phenallyldihydrothiomiazin, $C_6H_4\begin{cases}CH_2-N.C_3H_5\\ \quad\quad\quad |\\ NH-CS\end{cases}$

Lässt man *o*-Amidobenzylalkohol und Allylsenföl in äquimolecularen Mengen in Benzollösung unter Erwärmung auf einander einwirken, so bleibt der gebildete ω-Oxytolylallylthioharnstoff nach Verjagen des Benzols als ein braunes Oel zurück, welches keine Neigung, in feste Form überzugehen, zeigt.

Dieses Oel wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung im Wasserbade erwärmt und dann mit Alkali neutralisirt. Die hierbei niedergeschlagene, krystallinische Substanz ist in Alkohol, Benzol und

---

[1]) Eigentlich sollte diese Verbindung in Analogie mit den übrigen »Phenphenyldihydroacimiazin« benannt werden. Wenn aber »Phen« und »Phenyl« in demselben Wort zusammenstossen, scheint es mir hinsichtlich der Deutlichkeit und des Wohllautes zweckmässiger, statt »Phen« das synonyme, von Hantzsch zuerst vorgeschlagene und benutzte »Benzo« anzuwenden, um den Benzolkern zu bezeichnen. In anderen Fällen bietet das von Merz, Hinsberg, Bernthsen u. A. zuerst gebrauchte »Phen« vor »Benzo« grosse Vortheile dar.
Widman.

Aceton sehr leicht löslich. Aus heissem, verdünntem Alkohol krystallisirt die Base in weissen, äusserst feinen, zusammengefilzten Nadeln, welche bei 90—91° schmelzen.

Ber. für $C_{11}H_{12}N_2S$		Gefunden
C	64.71	64.32 pCt.
H	5.88	6.11 »
N	13.72	13.73 »
S	15.69	16.16 »
	100.00	100.32

ω-Oxytolylphenylthioharnstoff,

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2OH & (1) \\ NH.CS.NH.C_6H_5. & (2) \end{matrix}$$

Bei der Einwirkung von Phenylsenföl auf *o*-Amidobenzylalkohol bildet sich dieser Körper sehr leicht. Er krystallisirt aus Alkohol in farblosen, vierseitigen, kurzen Prismen, die sich zu Ballen vereinigen. Der Schmelzpunkt liegt bei 136°.

Ber. für $C_{14}H_{14}N_2SO$		Gefunden
C	65.12	65.10 pCt.
H	5.43	5.78 »
N	10.85	10.69 »
S	12.40	12.59 »

Benzophenyldihydrothiomiazin, $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2.N.C_6H_5 \\ | \\ NH.CS. \end{matrix}$

Die Condensation vollzieht sich hier erheblich leichter als bei dem entsprechenden Sauerstoffderivat. Man braucht nur die Lösung des Thioharnstoffes in gewöhnlicher Salzsäure etwa 10 Minuten zu erwärmen. Aus kochendem Aceton krystallisirt die Base in schönen, platten, schief abgeschnittenen, sternförmig gruppirten Nadeln, welche bei 197° schmelzen. Der Körper wird auch nicht von kochender, concentrirter Kalilauge gelöst.

Ber. für $C_{14}H_{12}N_2S$		Gefunden
C	70.00	69.84 pCt.
H	5.00	5.38 »
N	11.67	11.55 »
S	13.33	13.10 »
	100.00	99.87 pCt.

Das Chloroplatinat, $[C_{14}H_{12}N_2S.HCl]_2PtCl_4$, stellt ein orangegefärbtes, aus vierseitigen Tafeln bestehendes Pulver dar. Das Salz schmilzt unter starker Gasentwickelung bei 219°.

Ber. für $[C_{14}H_{12}N_2S.HCl]_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	21.88	21.93 pCt.

Das Chloroaurat, $C_{14}H_{12}N_2S.HCl.AuCl_3$, wird als eine schön gelbe, aus kurzen Nadeln bestehende Fällung erhalten. Der Körper schmilzt unter Zersetzung bei 197°.

Ber. für $C_{14}H_{12}N_2S.HCl.AuCl_3$		Gefunden
Au	33.89	33.79 pCt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Upsala, Universitätslaboratorium, im Juni 1889.

---

319. St. Niementowski und Br. Rozański: Synthese der Isatosäure.

[Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften in Krakau.]

(Eingegangen am 26. Juni.)

Wie Hermann Kolbe[1]) in seiner letzten experimentellen Arbeit nachgewiesen hat, liefert das Isatin bei der Oxydation mit Chromsäure eine von ihm mit dem Namen Isatosäure belegte Substanz von der Zusammensetzung $C_8H_5NO_3$. Die nähere Untersuchung dieses Körpers haben nach dem Tode Kolbe's, Prof. Ernst von Meyer und die HH. Th. Bellmann[2]), Robert Dorsch[3]), W. Panaotovic[4]) und Georg Schmidt[5]) übernommen, und haben die Identität der Isatosäure mit der von Friedländer und Wleügel[6]) dargestellten Anthranilcarbonsäure festgestellt.

Bei Gelegenheit der Untersuchungen, die der Eine von uns[7]) über die *m*-Homoanthranilsäure angestellt hat, hat er bei jener Säure die Bildung eines Condensationsproductes mit Chlorameisensäureäthylester beobachtet, was uns weiter bewogen hat, auch die Anthranilsäure in den Kreis der Untersuchung heranzuziehen. Wir haben dabei gefunden, dass das aus Anthranilsäure entstehende Condensationsproduct mit der Kolbe'schen Isatosäure identisch ist.

---

[1]) H. Kolbe, Journ. für prakt. Chem. [2], 30, 467.

[2]) Ernst von Meyer, Journ. für prakt. Chem. [2], 30, 484. — E. von Meyer und Th. Bellmann, Journ. für prakt. Chem. [2], 33, 18.

[3]) Robert Dorsch, Journ. für prakt. Chem. [2], 33, 32.

[4]) W. Panaotović, Journ. für prakt. Chem. [2], 33, 57.

[5]) Georg Schmidt, Journ. für prakt. Chem. [2], 36, 370.

[6]) Paul Friedländer und S. Wleügel, Diese Berichte XVI, 2227.

[7]) St. Niementowski, Diese Ber. XXI, 1534.

I. Anthranilsäure und Chlorameisensäureäthylester.

Je ein Theil Anthranilsäure wurde in drei Theile Chlorameisensäureäther unter Kühlung portionsweise eingetragen, sodann wurde die Lösung auf dem Wasserbade und schliesslich auf dem Drathnetz zum Sieden erhitzt, so lange noch eine Salzsäuregasentwicklung zu bemerken war. Im Laufe der Nacht erstarrt dann die Reactionsmasse zu einem Krystallkuchen, der von der Flüssigkeit abgesaugt und auf Thontellern getrocknet wurde. Aus dem Filtrate können noch durch Abdestilliren des überschüssigen Aethers weitere Mengen des Condensationsproductes gewonnen werden. Dasselbe wurde dann durch mehrmalige Krystallisation aus siedendem Aethyl- oder Amylalkohol, in welch' letzterem es leichter löslich ist, oder besser aus Aceton gereinigt. Es krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in rhombischen Blättchen, die je nach ihrer Reinheit stroh-gelb bis bräunlich gefärbt sind und die keinen scharfen Schmelzpunkt besitzen, sondern bei ca. 220° erweichen und je nach der Schnelligkeit des Erhitzens bei 233 bis 235° C. oder erst bei ca. 240° sich zersetzen und schmelzen.

Bei den Analysen ergab dieses Condensationsproduct folgende Zahlen:

I. 0.2722 g Substanz gaben (exsiccat.) 0.5850 g Kohlensäure u. 0.0812 g Wasser.

II. 0.1665 g Substanz gaben 13.0 ccm Stickstoff bei 17° C. und 734 mm Barometerstand.

	Berechnet für $C_8H_5NO_3$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C_8	96	58.89	58.61	—	pCt.
H_5	5	3.07	3.31	—	»
N	14	8.59	—	8.78	»
O_3	48	29.45			
	163	100.00			

Dem Körper entspricht demnach die auch der Isatosäure zukommende Formel $C_8H_5NO_3$.

Wir haben uns weiter durch einen directen Vergleich des von uns dargestellten Condensationsproductes mit der nach Kolbe's Angaben aus Isatin gewonnenen Isatosäure überzeugt, dass die beiden Körper wirklich identisch sind.

Was die Löslichkeitsverhältnisse anbetrifft, so zeichnet sich unseres Condensationsproduct gleich der Isatosäure durch seine Schwerlöslichkeit in sämmtlichen organischen Solventien aus. So in Benzol, Chloroform und Aether ist es fast ganz unlöslich — sehr schwer löslich in Aethylalkohol, etwas leichter in Amylalkohol, verhältnissmässig am leichtesten, aber doch immer nur schwerlöslich ist es in Aceton.

Der Schmelz- und Zersetzungspunkt der Isatosäure ist gerade so gut wie derjenige unserer Substanz kein scharfer — er ist von der Art des Erhitzens in hohem Grade abhängig. Nebeneinander, in demselben Bade, erweichen, schmelzen und zersetzen sich die beiden Substanzen bei genau denselben Temperaturen, und zwar beim langsamen Erhitzen bei ca. 233—235° C.

In ihrem chemischen Verhalten zeigen die beiden Substanzen ebenfalls vollständige Uebereinstimmung, wenigstens in den Punkten, die wir bis jetzt näher untersucht haben, und zwar im Verhalten gegen Mineralsäuren und Alkalien, wobei unser Condensationsproduct ebenso wie die Isatosäure in Kohlensäure und die bei 145° schmelzende Anthranilsäure zerfällt, — im Verhalten gegen Ammoniak, mit dem das bei 108° C. schmelzende Anthranilsäureamid erhalten wurde, — und schliesslich in seiner Beständigkeit der salpetrigen Säure gegenüber.

Um den Verlauf der Reaction zwischen Anthranilsäure und Chlorameisensäureäthyläther näher kennen zu lernen, haben wir die Wechselwirkung äquimolecularer Mengen der beiden Componenten in der Kälte und in ätherischer Lösung studirt.

Beim Zusammenbringen der Lösungen scheidet sich ein aus feinen weissen Nadeln bestehender Niederschlag aus, dessen Menge sich noch im Laufe von 24 Stunden bedeutend vermehrte, und der nach Verlauf dieser Zeit abfiltrirt wurde. Er schmolz mit Zersetzung bei 191° C., lieferte nach dem Versetzen mit Ammoniak und Essigsäure die in weissen Nadeln krystallisirende, bei 145° C. schmelzende Anthranilsäure, welche noch an ihrem schwerlöslichen Kupfersalz erkannt wurde, und besass sonst alle der salzsauren Anthranilsäure zukommenden Eigenschaften.

Das ätherische Filtrat hinterliess nach dem Verjagen des Aethers einen aus warzig gruppirten Nadeln bestehenden, bei 125° C. schmelzenden Rückstand, der einer Analyse zufolge die Carboxäthylanthranilsäure vorstellte:

0.2398 g Substanz gaben 0.4985 g Kohlensäure und 0.1180 g Wasser.

	Berechnet für $C_6H_4<^{COOH}_{NH.COOC_2H_5}$		Gefunden
C_{10}	120	57.42	56.69 pCt.
H_{11}	11	5.26	5.46 »
N	14	6.70	— »
O_4	64	30.62	— »
	209	100.00 pCt.	

Aus quantitativ durchgeführten Versuchen geht hervor, dass nur die Hälfte des zur Reaction verwandten Chlorameisensäure-

äthers an der Umsetzung theilnimmt, und zwar im Sinne folgender Gleichung:

$$2\,C_6H_4{<}^{NH_2}_{COOH} + ClCOOC_2H_5 = C_6H_4{<}^{NH.COOC_2H_5}_{COOH} + C_6H_4{<}^{NH_2}_{COOH}.HCl,$$

während die andere Hälfte des Aethers in der stark verdünnten Lösung weiter nicht einwirken kann und neben den gebildeten Körpern unverändert zurückbleibt.

Wir haben uns indessen durch besondere Versuche überzeugt, dass sowohl aus Carboxäthylanthranilsäure, wie auch aus salzsaurer Anthranilsäure unter dem Einflusse des überschüssigen Chlorameisenäthers in der Siedehitze die Isatosäure entsteht.

Im ersten Falle wirkt der Chlorameisensäureäther nur Alkohol entziehend, höchst wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$C_6H_4{<}^{NH.COOC_2H_5}_{COOH} + ClCOOC_2H_5 = HCl + CO{<}^{OC_2H_5}_{OC_2H_5} + C_6H_5NO_3;$$

im zweiten Falle entsteht zuerst intermediär die Carboxäthylanthranilsäure:

$$C_6H_4{<}^{NH_2}_{COOH}.HCl + ClCOOC_2H_5 = 2\,HCl + C_6H_4{<}^{NH.COOC_2H_5}_{COOH},$$

die sich dann weiter bei längerem Kochen nach der ersten Gleichung zur Isatosäure condensirt.

Angesichts dieser Thatsachen muss es um so mehr auffallend erscheinen, dass die Carboxäthylanthranilsäure beim Erhitzen für sich keine Isatosäure liefert, sondern bei 145° C. in einen festen, grau gefärbten, bei 280° C. noch nicht schmelzenden Körper übergeht. Die Natur dieses Körpers haben wir noch nicht näher erforscht.

II. *m*-Homoanthranilsäure und Chlorameisensäureäthylester.

Die Einwirkung des Chlorameisensäureäthylesters auf *m*-Homoanthranilsäure verläuft wesentlich analog der Einwirkung des Chlorameisensäureesters auf Anthranilsäure. — Beim Zusammenbringen der beiden Componenten erhitzt sich die Reactionsmasse stark, weshalb für gute Kühlung zu sorgen ist. Nachdem die Reaction nachgelassen hat, unterstützt man sie durch Erwärmen auf dem Wasserbade oder auf dem Drathnetz. Nach Ablauf etwa einer Stunde wird die Reactionsmasse sich selbst überlassen, wobei sie zu einem Krystallkuchen erstarrt, welcher durch Absaugen von überschüssigem Chlorameisensäureäther getrennt und nach dem Austrocknen aus Alkohol umkrystallisirt wurde.

I. 0.2337 g Substanz gaben 0.5210 g Kohlensäure und 0.0875 g Wasser.
II. 0.2138 g Substanz gaben 14 ccm Stickstoff bei 17° C. und 746.5 mm Barometerstand.
III. 0.2125 g Substanz gaben 14.8 ccm Stickstoff bei 14° C. und 739.5 mm Barometerstand.

		Berechnet für $C_9H_7NO_3$	Gefunden I.	II.	III.	
C_9	108	61.01	60.79	—	—	pCt.
H_7	7	3.96	4.16	—	—	»
N	14	7.90	—	7.49	7.99	»
O_3	48	27.12	—	—	—	»
	177	99.99 pCt.				

Die *m*-Homoisatosäure krystallisirt aus Alkohol in schneeweissen, seideglänzenden Nadeln oder Schuppen, die bei 226° C. mit Zersetzung schmelzen. Im Trockenschrank bei 125° C. sublimirt ein Theil der Substanz unverändert in langen, weissen Nadeln.

Sie ist in Chloroform, Benzol und Aether äusserst schwer löslich, leichter löst sie sich in Aethyl- und Amylalkohol.

Den Alkalien und Säuren gegenüber verhält sie sich der Isatosäure analog, — unter Abspaltung von Kohlensäure liefert sie dabei die bei 177° C. schmelzende *m*-Homoanthranilsäure.

Die *m*-Homoisatosäure steht in der nächsten Beziehung zu der mit ihr isomeren, von Panaotović aus *p*-Methylisatin durch Oxydation mit Chromsäure dargestellten, *p*-Homoisatosäure.

III. Theoretisches.

Wenn man den Verlauf der Condensation zwischen Anthranilsäure und Chlorameisensäureäther im Sinne der von Friedländer und Wleügel aufgestellten Constitutionsformel der Anthranilcarbonsäure deuten will, so stösst man auf gewisse Schwierigkeiten, die uns auch längere Zeit nicht erlaubten, an eine Identität der Isatosäure mit unserem Condensationsproducte zu glauben — und erst der directe Vergleich der beiden Substanzen hat uns vom Gegentheil überzeugt.

In der ersten Phase der Reaction entsteht nämlich die Carboxäthylanthranilsäure:

$$C_6H_4<^{NH_2}_{COOH} + ClCOOC_2H_5 = HCl + C_6H_4<^{NH.COOC_2H_5}_{COOH},$$

die dann unter dem Einflusse des überschüssigen Chlorameisensäureäthers Alkohol verliert und das bei 233° C. schmelzende Condensationsproduct liefert.

Den Vorgang der Abspaltung des Alkohols aus einem Molekül der Carboxäthylanthranilsäure stellt nun die folgende Gleichung in einfachster und wahrscheinlichster Art dar:

$$C_6H_4<^{NH.COOC_2H_5}_{COOH} = C_2H_5OH + C_6H_4<^{NH-CO}_{CO-O},$$

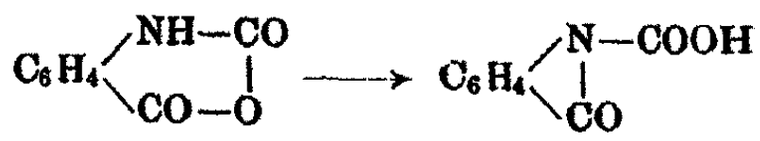
eine Auffassung, nach der unser Condensationsproduct als Anhydrid der Phenylcarbamincarbonsäure

$$C_6H_4 < \begin{matrix} NH.COOH \\ COOH \end{matrix}$$

erscheint.

Nachdem nun nach unserer Ansicht über die Identität unseres Condensationsproductes mit der Isatosäure kein Zweifel mehr bestehen kann, halten wir die Auffassung der Constitution dieser letzteren als dem Schema des Anhydrides der Phenylcarbamincarbonsäure entsprechend, für eben so gut berechtigt wie die von Friedländer und Wleügel aufgestellte, von Ernst von Meyer und Anderen adoptirte, einer Anthranilcarbonsäure entsprechende Constitutionsformel.

Es lässt sich nämlich nicht leugnen, dass die Annahme einer inneren Umlagerung eines Körpers von der Constitution des Anhydrides der Phenylcarbamincarbonsäure in einen Körper von der Constitution der Anthranilcarbonsäure



wenig Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Dagegen möchten wir darauf hindeuten, dass der ganze chemische Charakter der Isatosäure, das Verhalten gegen Alkalien und Säuren, Phenylhydrazin, Hydroxylamin und dgl. sich ebenso gut durch die von Friedländer und Wleügel aufgestellte, wie durch die Anhydridformel erklären lässt.

Das wichtige Argument für die Friedländer-Wleügel'sche Auffassung, die Synthese der Isatosäure aus Anthranil und Chlorameisensäureäther, verliert viel an seiner Beweiskraft, wenn man berücksichtigt, dass diese Synthese eine ziemlich hohe Temperatur (140°) erfordert, bei der ein so wenig beständiger Körper, wie das Anthranil, leicht irgend eine innere Umlagerung erleiden kann.

Es sei uns schliesslich erlaubt, zu bemerken, dass wir weit davon entfernt sind, die Anhydrid-Formel für die Isatosäure als wahrscheinlicher anzunehmen als die Anthranilcarbonsäure-Formel; — wir glauben nur durch unsere Arbeit darauf hingewiesen zu haben, dass eine definitive Entscheidung über die Natur der Isatosäure noch vorzeitig und die Frage nach ihrer Constitution noch als eine offene zu betrachten ist.

Lwów, den 20. Juni 1889.

Technische Hochschule, Laboratorium für allgemeine Chemie.

320. C. Scheibler und H. Mittelmeier: Ueber die Inversionsproducte der Melitriose.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 25. Juni durch C. Scheibler.)

Nachdem der eine von uns den Nachweis geführt hatte[1]), dass die in dem Baumwollsamen und in den Producten der Rübenzuckerfabrikation vorkommende, mit Berthelot's Melitose identische Zuckerart, nicht die der letzteren beigelegte Formel $C_{12}H_{22}O_{11} + 3H_2O$, sondern die Formel $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$ erhalten müsse, diese Zuckerart also zu den »Triosen« zählt, war es von selbst gegeben, dass dieselbe entsprechend dieser Zusammensetzung bei ihrer Inversion auch in drei »Monosen« zerfallen müsse. Das Studium dieser Inversion musste daher von besonderem Interesse erscheinen und wurde auch sogleich begonnen und eine erste Mittheilung über diese Inversion gegeben. Inzwischen hatten nun aber Rischbiet und Tollens[2]) und Hädicke und Tollens[3]) Mittheilungen über diesen Process veröffentlicht. Vorher war schon aus Berthelot's Beobachtung der Schleimsäurebildung durch Oxydation der Melitriose mit Salpetersäure sehr wahrscheinlich gemacht, dass Galactose eines der bei der Inversion sich bildenden Producte sein werde. In der That haben Rischbiet und Tollens die Galactose aus dem Inversionssyrup durch Krystallisation gewonnen. Ferner folgern Gans und Tollens[4]) aus dem Nachweis von Zuckersäure unter den Producten der Oxydation der Melitriose mit Salpetersäure die Bildung der Dextrose bei der Inversion, und endlich haben Rischbiet und Tollens die Anwesenheit von Lävulose in dem Inversionssyrup sehr wahrscheinlich gemacht, indem sie durch Ausziehen desselben mit absolutem Alkohol und Aether eine linksdrehende Glycoselösung erhielten, die annähernd das specifische Drehungsvermögen der Lävulose (nach Herzfeld und Winter) zeigte. Diesen letzteren Versuch haben wir wiederholt, indem wir den Inversionssyrup nach Tollens' Angabe achtmal mit Alkohol auskochten, letzteren von dem ungelösten Theile abgossen und nach dem Erkalten mit dem gleichen Volum Aether mischten. Nach zwölfstündigem Stehen wurde die alkohol-ätherische Lösung von den sich abgeschiedenen Glycosen getrennt, der Alkohol und Aether abdestillirt und der Rückstand in Wasser gelöst. Die so erhaltene Lösung der linksdrehenden Glycose wurde nun mit essigsaurem Phenylhydrazin eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Es schied sich bald ein unlösliches Osazon ab, welches in allen Eigenschaften

[1]) Scheibler, diese Berichte XVIII, 1779.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 232, 189.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 238, 309.
[4]) Tagebl. d. Naturf.-Vers. 1887, 87.

wie Krystallform, Schmelzpunkt und Löslichkeit in Alkohol mit dem von E. Fischer aus Dextrose und Lävulose zuerst erhaltenen Phenylglucosacon völlig übereinstimmte. Da keine linksdrehende Zuckerart bekannt ist, welche dieses Osazon bildet, ausgenommen Lävulose, so kann man daraus im Verein mit den von Rischbiet, Hädicke und Tollens erhaltenen Resultaten mit ziemlicher Sicherheit die Lävulose als Inversionsproduct der Melitriose betrachten.

Durch die Thatsache, dass die Melitriose durch Einwirkung von Säuren in Galactose, Dextrose und Lävulose zerfällt, ist indessen noch keine eindeutige Erklärung für diesen Process gewonnen. Man kann sich zwei Vorstellungen über den Verlauf der Inversion bilden. Es ist nämlich denkbar, dass das Molekül der Melitriose unter Aufnahme von zwei Molekülen Wasser sofort in drei Glycosen zerfällt; in diesem Falle würde der Vorgang durch die einzige Gleichung ausgedrückt werden können:

$$\underset{\text{Melitriose}}{C_{18}H_{32}O_{16}} + 2H_2O = \underset{\text{Galactose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Dextrose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Lävulose.}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Der Process kann aber auch möglicherweise in zwei Phasen verlaufen. In diesem Falle würde ein Molekül Melitriose zuerst mit nur einem Molekül Wasser in Reaction treten und eine Spaltung in ein Mono- und in ein Disaccharid stattfinden. Erst durch weitere Einwirkung der invertirenden Säure würde auch das Disaccharid unter Aufnahme eines weiteren Moleküls Wasser in zwei einfache Glycosen zerfallen. Der Inversionsvorgang müsste also durch zwei Gleichungen ausgedrückt werden:

$$\text{I.}\quad C_{18}H_{32}O_{16} + H_2O = C_{12}H_{22}O_{11} + C_6H_{12}O_6;$$
$$\text{II.}\quad C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6.$$

Diese letztere Vorstellung gewinnt sehr an Wahrscheinlichkeit durch die Ueberlegung, dass die drei chemisch verschiedenen Glycosereste, welche das Molekül der Melitriose zusammen setzen, auch mit verschieden grosser Affinität mit einander verbunden sein werden, daher auch zur Abspaltung der einzelnen Glycosen verschieden grosse Kräfte nöthig sein werden. Wir suchten nun den Inversionsprocess der Melitriose so zu leiten, dass nur der am schwächsten gebundene Glycoserest abgespalten würde, so dass der Process nach Gleichung I verliefe. Es schien uns zu diesem Zwecke eine mineralische Säure, deren invertirende Kraft durch starke Verdünnung genügend geschwächt würde, zum Beispiel eine sehr verdünnte Schwefelsäure, am geeignetsten.

Welche Verdünnung der Schwefelsäure ist nun am günstigsten, bei welcher Temperatur und wie lange soll man dieselbe auf die Melitriose einwirken lassen, um möglichst glatt die partielle Inversion — wie man den durch Gleichung I ausgedrückten Process nennen

kann — herbeizuführen? Diese Fragen brauchten wir nicht durch zeitraubende Versuche zu beantworten. Es finden sich nämlich in der Litteratur Angaben, die direct für den beabsichtigten Zweck benützt werden konnten. So haben schon C. Scheibler[1]) und Rischbiet und Tollens[2]) bei der polarimetrischen Beobachtung der Inversion der Melitriose mit sehr verdünnter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur die Beobachtungen gemacht, dass unter diesen Umständen das specifische Drehungsvermögen einer zehnprocentigen Melitriose-lösung langsam und regelmässig von 104° auf ungefähr $[\alpha]_D$ = die Hälfte sinkt, ohne dann weiter abzunehmen. Erwärmt man dann aber diese Lösung längere Zeit auf dem Wasserbade, so geht die Drehung noch mehr zurück und bei Anwendung von etwas stärkerer Säure beträgt das specifische Drehungsvermögen zuletzt nur noch $^1/_5$ der Melitriose. Dieses auffallende Verhalten erklärt sich ungezwungen durch unsere Annahme, dass zuerst nur der leichter gebundene Glycoserest von dem Molekül der Melitriose losgelöst wird und dann erst der fester gebundene. Rischbiet und Tollens haben die Inversion einerseits so geleitet, dass die specifische Drehung der Inversionsproducte ungefähr die Hälfte der der Melitriose zukommenden specifischen Drehung betrug. Sie nennen diese Inversion die schwache, während sie andererseits diejenige, welche sie durch etwas stärkere Säure bei höherer Temperatur und länger dauernde Einwirkung herbeiführen, und bei welcher dadurch die specifische Drehung auf 20° herabsinkt, als starke Inversion bezeichnen. Wir haben im folgenden ähnliche Verhältnisse zur Erreichung unseres Zweckes verwendet, wie Rischbieth und Tollens für ihre schwache Inversion.

Zur experimentellen Prüfung unserer Vermuthung lösten wir 1 g Melitriose in Wasser, setzten 0.6 ccm Schwefelsäure von dem specifischen Gewichte 1.0594 zu, verdünnten das Ganze zu einem Volumen von 10 ccm und erhitzten eine Stunde lang auf 80° C. Die Schwefelsäure wurde hierauf mit kohlensaurem Baryt entfernt, und das Filtrat mit Phenylhydrazin und der entsprechenden Menge Essigsäure ungefähr $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei schied sich ein gelbes Osazon ab, dessen Menge sich beim Erkalten des Reactionsgemisches auffallend vermehrte. Beim wiederholten Erwärmen löste sich wieder ein Theil des Osazons auf und schied sich nach heissem Filtriren im Filtrat als gelber, voluminöser, flockiger Niederschlag wieder ab.

Diese Beobachtung bildet eine weitere Stütze für die Ansicht der partiellen Inversion der Melitriose. Wenn nur die einfachen Glycosen

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 1782.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 232, 110.

bei obiger Inversion sich gebildet hätten, so würden sich deren Osazone, wie aus den Untersuchungen E. Fischer's hervorgeht, schon auf dem Wasserbade unlöslich abgeschieden haben. Es war also anzunehmen, dass in der That eine Diglycose entstanden war, welche wie auch Milchzucker und Maltobiose mit Phenylhydrazin ein in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer lösliches Osazon bildet.

Es wurden nun 20 g Melitriose in der angegebenen Weise invertirt, die Osazone dargestellt, das in heissem Wasser lösliche von dem unlöslichen durch heisses Filtriren getrennt, und jedes durch dreimaliges Umkrystallisiren, das eine aus heissem Wasser, das andere aus 60 procentigem Alkohol, gereinigt. Das in heissem Wasser unlösliche Osazon zeigte das Aussehen des Phenylglucosazons, schmolz wie dieses bei 204° und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.2006 g Substanz gaben 28.3 ccm Stickstoff bei 25° und 762.2 mm Bar.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{21}N_4O_4$
N	15.75	15.64 pCt.

Die Analyse des in heissem Wasser löslichen Osazones gab folgende von je 2 Verbrennungen erhaltene Mittelzahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{24}H_{32}N_4O_9$
C	54.98	55.14 pCt.
H	6.90	6.24 »
N	11.08	10.73 »

Die Analyse und die Eigenschaften des in heissem Wasser unlöslichen Osazones ergeben dessen Identität mit dem Phenylglucosazon. Da aber sowohl Dextrose als Lävulose diese Verbindung bilden, so war die Frage zu beantworten: Hat sich bei der partiellen Inversion Dextrose oder Lävulose von dem Melitriosemolekül abgespalten? Die Antwort ergiebt sich durch das von uns bestätigte Resultat Rischbiet's und Tollens' die aus dem Inversionssyrup, erhalten unter denselben Inversionsbedingungen, die auch wir beobachteten, eine linksdrehende Glycose mit Alkohol-Aether auszogen. Da Tollens ferner nachwies, dass die so erhaltene linksdrehende Glycose ziemlich annähernd das specifische Drehungsvermögen der Lävulose zeigt, so können wir daraus schliessen, dass durch Ausziehen mit Alkohol-Aether keine nennenswerthen Mengen anderer Zuckerarten dem Inversionssyrup entzogen werden. Da ferner die in Alkohol-Aether unlöslichen Saccharide, besonders nach wiederholter Behandlung mit Alkohol-Aether, mit essigsaurem Phenylhydrazin behandelt, gar kein oder nur Spuren eines unlöslichen Osazones auf dem Wasserbade abscheiden, dagegen beim Erkalten einen sehr reichlichen Niederschlag des in heissem Wasser löslichen Osazons geben, so kann daraus der Schluss gezogen werden, dass der Process der partiellen Inversion bei Anwendung der Schwefelsäure von angegebener Verdünnung ziemlich glatt nach

Gleichung I verläuft. Uebrigens spricht dafür auch die polarimetrische Beobachtung des Inversionsprocesses.

Die analytischen Ergebnisse des in heissem Wasser löslichen Osazones beweisen, dass bei der Inversion der Raffinose in der That ein Disaccharid entsteht. Es ergiebt sich also als Beitrag zur Constitution der Melitriose, dass der Glycoserest der Lävulose einer der endständigen im Molekül derselben ist. Andererseits folgt, dass das bei der partiellen Inversion gebildete Disaccharid aus einem Dextrose- und einem Galactoserest sich zusammensetzt und, wie man aus der Bildung eines Osazons schliessen kann, sehr wahrscheinlich eine unveränderte Aldehydgruppe enthält. Das Disaccharid zeigt also in seiner Zusammensetzung eine solche Aehnlichkeit mit der des Milchzuckers, dass sich die Frage aufdrängt, ob es identisch mit Milchzucker ist oder eine neue Zuckerart darstellt.

Diese Frage beantwortet sich durch die schon oben mitgetheilte Beobachtung, dass das specifische Drehungsvermögen der Inversionsproducte der Melitriose unter den auch von uns beobachteten Bedingungen ungefähr 50° beträgt. Diese Inversionsproducte stellen, wie wir nachgewiesen haben und wie aus Gleichung I ersichtlich ist, ein Gemenge von ungefähr $^2/_3$ des Disaccharides und $^1/_3$ Lävulose dar. Das specifische Drehungsvermögen des Disaccharides selbst muss also durch eine weit höhere Zahl als 50 ausgedrückt werden, da in dem obigen Gemenge die Rechtsdrehung des Disaccharides durch die Lävulose bedeutend herabgedrückt werden wird. Es ist sogar sehr wahrscheinlich, dass die specifische Drehung des Disaccharides weit höher ist als die der Melitriose, deren $[\alpha]_D = 103.9°$ (nach Scheibler) beträgt; denn es ist anzunehmen, dass der Lävuloserest in dem Molekül der letzteren Verbindung auf das Drehungsvermögen derselben in entgegengesetzter Weise einwirken wird, wie die beiden andern Glycosereste. Die Nichtidentität des Disaccharides mit dem Milchzucker, dessen specifisches Drehungsvermögen 52.6° beträgt, folgt indessen schon überzeugend aus der Thatsache, dass ein Gemisch des Disaccharides mit Lävulose nahezu dasselbe specifische Drehungsvermögen besitzt wie die Lactobiose allein.

Diese Folgerung wird durch eine Vergleichung der den beiden Zuckerarten entsprechenden Osazone bestätigt. Das Osazon des aus der Melitriose entstehenden Disaccharids scheidet sich aus der heissen wässrigen Lösung in gelbgefärbten Flocken aus, welche beim Trocknen ein bemerkenswerthes Verhalten zeigen. Noch im feuchten Zustande geht die Farbe in ein schmutziges Gelbbraun über und zuletzt trocknet der Körper zu einer tiefbraunen, spröden, fest zusammenhängenden Masse ein, die im feingepulverten Zustande eine gelbbraune Farbe zeigt. Bei dem Lactobiosazon bemerkt man unter gleichen Verhältnissen beim Trocknen wohl auch eine Veränderung der reingelben Farbe: sie geht

in ein schwaches Braungelb über. Das trockene Product zerfällt aber sehr leicht zu Pulver, welches intensiv gelb ist. Unter dem Mikroskop betrachtet zeigt sich das Osazon des neuen Disaccharides aus sehr kleinen, kaum erkennbaren Kryställchen zusammengesetzt, die zu rundlichen Aggregaten vereinigt sind. Das Lactosazon zeigt sich in dieser Beziehung dem obigen Osazon ähnlich; nur sind die ebenfalls zu Aggregaten vereinigten Kryställchen unter dem Mikroskop noch ganz deutlich erkennbar. Ein weiterer und wohl der wesentlichste zur Zeit constatirte Unterschied unseres Osazons von dem Lactobiosazon besteht darin, dass ersteres bei schnellem Erhitzen zwischen 176 — 178° C. schmilzt, während der Schmelzpunkt des Lactobiosazons 200° beträgt. Das neue Osazon löst sich in Alkohol ziemlich leicht beim Erwärmen auf, scheidet sich aber aus der Lösung nur langsam wieder ab. (Das gleiche Verhalten hat E. Fischer bei dem Lactobiosazon beobachtet). Es ist in Aether, Chloroform, Benzol sehr schwer löslich, leicht in starker Essigsäure beim Erwärmen unter Dunkelrothfärbung.

Beim Umkrystallisiren des Osazons des Milchzuckers aus heissem Wasser entsteht in geringer Menge ein in heissem Wasser unlösliches Product, das, wie E. Fischer gezeigt hat, ein Anhydrid darstellt. Auch beim Umkrystallisiren des aus der neuen Diglycose darstellbaren Osazons aus heissem Wasser entsteht ein darin unlöslicher Körper in nicht unerheblicher Menge, der in 60procentigem Alkohol sich sehr leicht löst und durch Wasserzusatz wieder abgeschieden werden kann. Es ist aber mit der geringen zu Gebote stehenden Menge noch nicht gelungen, durch Umkrystallisiren ein Product zu gewinnen, das unter dem Mikroscop deutliche Krystallform und einen constanten Schmelzpunkt gezeigt hätte.

Um eine weitere Bestätigung der Thatsache zu erlangen, dass die bei der partiellen Inversion entstehende Diglycose eine noch unbekannte Zuckerart ist, und um die Eigenschaften derselben näher studiren zu können, wurde versucht, dieselbe rein und womöglich krystallisirt darzustellen. Die in dieser Richtung gemachten Versuche haben bis jetzt ergeben, dass das acht bis zehnmalige Auskochen des bis zur Zähflüssigkeit concentrirten Inversionssyrups mit absolutem Alkohol wohl der beste Weg zu seiner Reindarstellung sein wird. Der in Alkohol unlösliche Theil giebt mit essigsaurem Phenylhydrazin fast keine Spur eines unlöslichen Osazons in der Wärme, besteht also fast nur aus dem Disaccharid. Die auf diesem Wege dargestellte, kleine Menge konnte bis jetzt noch nicht zur Krystallisation gebracht werden. Wir werden aber die Versuche, den Zucker rein und krystallisirt darzustellen, fortsetzen, um seine Eigenschaften feststellen zu können. Ausserdem soll die Methode der Zerlegung von Osazonen der Diglycosen mit concentrirter Salzsäure und Inversion der dabei entstehenden Osone, welche E. Fischer bei seinen so

fruchtbringenden Untersuchungen über die durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Zuckerarten entstehenden Verbindungen entdeckt und mit schönstem Erfolge zuerst bei der Laktobiose in Anwendung gebracht hat, auch auf das hier beschriebene Osazon anwandt werden, um auf diesem Wege nachzuweisen, welcher Glycoserest der Diglycose (ursprünglich der mittelständige der Melitriose) die vermuthliche Aldehydgruppe enthält und zugleich die wünschenswerthe Bestätigung zu erhalten, dass Dextrose ein Inversionsproduct der Melitriose ist. Da es keinem Zweifel mehr unterliegt, dass das aus der Melitriose entstehende Disaccharid eine noch unbekannte Zuckerart darstellt, so wollen wir den Namen derselben aus den Beziehungen ableiten, in welchen sie zu der Melitriose steht und dieselbe Melibiose nennen.

Zur Vervollständigung dieser Studie haben wir auch die totale Inversion der Melitrose durchgeführt und die Inversionsproducte mit Phenylhydrazin behandelt. Es ist damit ein Mittel an die Hand gegeben, sich zu überzeugen, ob unter den angegebenen Bedingungen wirklich eine vollständige Inversion erreicht worden ist. Letztere ist nur dann eingetreten, wenn die Inversionsproducte mit essigsaurem Phenylhydrazin kein in heissem Wasser lösliches Osazon bilden. Die ersten Versuche in dieser Richtung haben ergeben, dass die totale Inversion sehr schwer erfolgt. So leicht die Lävulose von der Melitriose abgespalten werden kann, so schwer gelingt die Spaltung der als Zwischenproduct auftretenden Melibiose in ihre entsprechenden einfachen Glycosen.

Zu einer vollständigen Spaltung der Melitriose in ihre entsprechenden Monoglycosen gelangt man unter folgenden Bedingungen.

1 g Melitriose wird in Wasser gelöst, $1^1/_2$ cbcm Schwefelsäure von 1.0567 specifischem Gewicht zugesetzt, das Ganze zu einem Volum von 10 cbcm verdünnt und im Wasserbade $6^1/_2$ Stunde gekocht. Es ist unvermeidlich, dass hierbei zum Theil eine weitergehende Zersetzung der Glycosen vor sich geht, was sich durch starke Gelbfärbung und Abscheidung geringer Mengen Huminsubstanzen kund giebt. Aus diesem Grunde ist es daher auch nicht mit Sicherheit möglich, durch polarimetrische Bestimmungen das Ende der vollständigen Inversion zu erkennen. Aus der Reactionsflüssigkeit wird die Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryt entfernt und das Filtrat mit essigsaurem Phenylhydrazin auf dem Wasserbade 2 Stunden lang erhitzt. Um nun den Beweis zu führen, dass unter den angeführten Bedingungen keine unzersetzte Melibiose mehr vorhanden ist, genügt, wenigstens zum Nachweis kleiner Mengen derselben, ein heisses Filtriren des auf dem Wasserbade befindlichen Reactionsgemisches nicht. Es würde sich im Filtrate in jedem Falle eine Ausscheidung bilden, da die Osazonbildung auch nach mehrstündigem Erhitzen noch nicht beendigt ist, so dass die Filtrate durch Bildung von

Osazonen rasch getrübt würden. Man lässt daher das Reactionsgemisch auf dem Wasserbade erkalten und einige Zeit stehen, filtrirt dann die ausgeschiedenen Osazone ab, wäscht mit kaltem Wasser das essigsaure Phenylhydrazin vollständig aus, schlemmt sie mit genügendem Wasser in eine Schale, erhitzt wieder auf dem Wasserbade und filtrirt heiss. Da unter den angegebenen Bedingungen die Inversion der Melitriose vollständig verläuft, so entstehen in diesem Falle im Filtrate während des Erkaltens nur Spuren einer Abscheidung, die davon herrühren, dass die Osazone der Galactose und Lävulose, beziehungsweise der Dextrose, in heissem Wasser etwas löslicher sind als in kaltem, worin sie nahezu unlöslich sind. Prüft man diese geringe Ausscheidung unter dem Mikroskop, so erblickt man nur deutlich ausgebildete Nädelchen, während man die für das Melibiosazon charakteristischen zu Aggregaten vereinigte mikroskopisch kleine Krystalle vergebens sucht. Der auf dem Filter zurückbleibende Niederschlag ist braungelb gefärbt, löst sich in der Wärme leicht in verdünntem Alkohol auf und kann durch Umkrystallisiren aus demselben leicht rein erhalten werden. Voraussichtlich wird dieser Niederschlag aus ungefähr $^2/_3$ Phenylglucosazon und $^1/_3$ Galactosazon bestehen. Er schmilzt, wie auch ein in denselben Mischungsverhältnissen aus reinem Phenylglucosazon und Phenylgalactosazon hergestelltes Gemenge zwischen 200—201°C. Diese Mischungen zeigen also nicht das Verhalten mancher anderen, welche niedriger schmelzen als die am niedersten schmelzende Substanz derselben. Eine anormale Erscheinung bei der Behandlung der Producte der totalen Inversion mit Phenylhydrazin ist eine auffallende Rothfärbung der von den Osazonen nach dem Erkalten abfiltrirten Flüssigkeit. Dieselbe rührt jedenfalls von einem bei der weitergehenden Zersetzung der Glycosen bei Einwirkung der Inversionssäure gebildeten Körper her.

Wie schon erwähnt, hoffen wir die Melibiose in krystallisirter Form zu gewinnen, sobald wir in der Lage sind mit grösseren Mengen Melitriose zu arbeiten. Wir hoffen dann auch die Phenylhydrazin-Reaction zu verwerthen zu einem practischen Verfahren des qualitativen Nachweises der Melitriose in den Rübenrohzuckern, wodurch einem fühlbaren Bedürfnisse der Zuckerindustrie abgeholfen sein würde.

Was das Vorkommen der Melitriose in den Zuckerrüben betrifft, so ist von dem Einen von uns schon früher [1]) die Ansicht ausgesprochen worden, dass diese Zuckerart in den Rüben präexistirt, eine Ansicht, die dann auch durch E. O. von Lippmann [2]) experimentell bestätigt worden ist. Nichtsdestoweniger sind in der letzten Zeit andere Erklärungen für dieses Vorkommen versucht worden. Aus Gründen,

[1]) Scheibler, diese Berichte XVIII, 1784.
[2]) von Lippmann, diese Berichte.

deren Erörterung für den Augenblick nicht erforderlich ist, kann als wahrscheinlich gefolgert werden, dass das Auftreten der Melitriose in den Rüben in Beziehung steht zu der Bildung des Samentriebes dieser Pflanze. Die Rübe besitzt eine zweijährige Vegetationsdauer, so zwar, dass sie gewöhnlich erst im zweiten Jahre den Samenschössling treibt und Samen trägt. Unter günstigen Umständen aber schosst die Rübe schon im ersten Jahre, und der Zuckerfabrikant verarbeitet dann geschosste Rüben in mehr oder weniger grosser Menge. Wir behalten uns vor, im kommenden Herbst geschosste und nicht geschosste Rüben derselben Felder möglichst verschiedener Gegenden zu untersuchen, um festzustellen, ob die vorhin genannte Beziehung vorhanden ist.

Im Vorstehenden haben wir überall den Namen Raffinose für die hier besprochene Zuckerart durch die Bezeichnung Melitriose ersetzt; es erscheint uns dies in zweifacher Beziehung geboten. Bisher ist es Sitte und Gebrauch, den von dem ersten Entdecker eines Körpers gewählten Namen beizubehalten, in vorliegendem Falle also den Namen Melitose, den Berthelot dem Zucker beilegte und den wir nur in Melitriose, entsprechend einer früher empfohlenen Nomenclatur [1]) umgeändert haben. Abgesehen hiervon verleitet der Name Raffinose zu der irrigen Vorstellung, dass der Zucker beim Raffinirprocess entstehe, was zuverlässig nicht der Fall ist. Wir empfehlen aus diesem Grunde die Benutzung der von uns gewählten Bezeichnung.

---

321. Wilh. Vaubel: Ueber das Verhalten des Natriumthiosulfats gegen Säuren, insbesondere gegen Schwefelsäure und Salzsäure.

[Mittheilung aus dem Universitätslaboratorium des Prof. Naumann zu Giessen.]

(Eingegangen am 26. Juni.)

1. Allgemeines Verhalten des Natriumthiosulfats gegen Säuren.

Im Allgemeinen nimmt man an, dass das Natriumthiosulfat, $Na_2S_2O_3$, $5H_2O$, durch Säuren in der Weise zersetzt wird, dass sich das der Säure entsprechende Natriumsalz, Wasser, Schwefeldioxyd und Schwefel bilden. Die gelegentliche auffällige Beobachtung, dass sich bei der Behandlung mit einigen Säuren auch grössere oder ge-

---

[1]) Scheibler, diese Berichte XVIII, 646.

ringere Mengen von Schwefelwasserstoff bilden, wurde die Veranlassung zu einer eingehenden Untersuchung des Verhaltens des Natriumthiosulfats gegen verschiedene Säuren bezw. Säureanhydride. Auch Foussereau [1]) hat über die Einwirkung von Säuren auf Hyposulfite gearbeitet, aber das hier behandelte Verhalten nicht berührt, sondern sich auf die Bestimmung der unter verschiedenen Umständen unzersetzt bleibenden Mengen von Natriumthiosulfat aus der Beobachtung des elektrischen Leitvermögens beschränkt.

Ganz reines Natriumthiosulfat, $Na_2S_2O_3$, $5H_2O$, wurde der Einwirkung verschiedener Säuren ausgesetzt. Mehrere Säuren, die sowohl in verdünnter, als auch in concentrirter Lösung mit festem Natriumthiosulfat zusammen gebracht wurden, gaben in der Kälte wie auch beim Erhitzen nur Schwefeldioxydentwicklung und Ausscheidung von Schwefel. Es sind dies folgende: Ameisensäure, Essigsäure, Bernsteinsäure, Citronensäure, Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, Fluorwasserstoffsäure, Salpetersäure, schweflige Säure, Dithionsäure, verdünnte Schwefelsäure und Phosphorsäure.

Eine ganze Reihe anderer Säuren gab aber mit Natriumthiosulfat ausser der Entwicklung von Schwefeldioxyd und der Ausscheidung von Schwefel auch noch grössere oder geringere Mengen von Schwefelwasserstoff. Es sind dies folgende Säuren: 1. Wässerige Blausäure gab beim Erhitzen mit dem festen Salz ziemlich starke Entwicklung von Schwefelwasserstoff. 2. Buttersäure gab schwache Entwicklung von Schwefelwasserstoff. 3. Oxalsäure lieferte beim Erhitzen mit Natriumthiosulfat nur geringe Mengen von Schwefelwasserstoff. 4. Durch Weinsäure wurde nur eine kaum merkliche Entwicklung von Schwefelwasserstoff hervorgerufen. 5. Kieselfluorwasserstoffsäure gab beim Erhitzen mit festem Natriumthiosulfat mässige, in der Kälte schwache Entwicklung von Schwefelwasserstoff. 6. Kohlendioxyd wurde in eine Lösung von Natriumthiosulfat geleitet. Es wurden beim Erhitzen der Lösung Spuren von Schwefelwasserstoff beobachtet, nachdem geraume Zeit Kohlendioxyd eingeleitet worden war. 8. Verdünnte Schwefelsäure giebt, wie schon oben erwähnt wurde, nur Entwicklung von Schwefeldioxyd und Ausscheidung von Schwefel. Bei Anwendung einer Säure von 84.1 pCt. Schwefelsäure zeigen sich jedoch deutlich erkennbare Mengen von Schwefelwasserstoff, die mit der Concentration der Schwefelsäure immer mehr zunehmen und bei ganz concentrirter Säure sehr stark auftreten.

---

[1]) Diese Berichte 1887, XX, Ref. 536.
Diese Berichte 1889, XXII, Ref. 49.

2. Zersetzung des Natriumthiosulfats durch Schwefelsäure.

Die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Natriumthiosulfat wurde eingehend untersucht und die Menge des entstehenden Schwefeldioxyds bezw. Schwefelwasserstoffs, sowie die des Schwefels und der nach Beendigung des Versuchs noch freien Schwefelsäure bestimmt. Es wurde immer zehnmal soviel Schwefelsäure angewandt, als zur Zersetzung des Natriumthiosulfats nach folgender Gleichung berechnet wurde:

$$Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + SO_2 + S + H_2O.$$

Dies geschah deshalb, weil mit der Menge der angewandten Säure auch die Menge des entstehenden Schwefels und Schwefeldioxyds wechselte. Bei Anwendung einer der obigen Gleichung entsprechenden Menge von Schwefelsäure schien die Umsetzung keine vollständige zu sein; erst bei Anwendung einer 6- bis 8 mal so grossen Menge von Schwefelsäure konnten Vergleiche zwischen den einzelnen Ergebnissen angestellt werden, da alsdann die mit Schwefelsäure der nämlichen Concentration erhaltenen Mengen von Schwefeldioxyd stets denselben Betrag hatten. In den folgenden Angaben sind dieselben immer in Procenten der nach obiger Umsetzungsgleichung theoretisch berechneten Mengen ausgedrückt worden.

Bei Anwendung einer Säure von 21.8 pCt. Schwefelsäure wurden z. B. folgende Mengen von Schwefeldioxyd gefunden:

	$Na_2S_2O_3$ +				
	$1H_2SO_4$	$2H_2SO_4$	$3H_2SO_4$	$5H_2SO_4$	$10H_2SO_4$
Schwefeldioxyd	46.25	73.97	72.47	74.2	74.8 pCt.
»	—	74.51	73.60	—	— »

Die Anwendung einer Säure von 30 pCt. Schwefelsäure lieferte folgende Ergebnisse:

	$Na_2S_2O_3$ +		
	$4H_2SO_4$	$8H_2SO_4$	$10H_2SO_4$
Schwefeldioxyd	75.11	81.9	82.64 pCt.

Die Versuche über die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Natriumthiosulfat wurden in folgender Weise ausgeführt. Die abgewogene Menge des Natriumthiosulfats wurde in einen Literkolben gebracht, der durch einen zweifach durchbohrten Kork fest verschlossen war. Durch die eine Oeffnung des Korks führte eine durch einen Hahn verschliessbare Trichterröhre bis auf den Boden des Gefässes; durch die andere Oeffnung führte eine Ableitungsröhre zu mehreren hintereinander eingeschalteten Waschflaschen, in denen das bei der Umsetzung entstehende Schwefeldioxyd durch Wasser absorbirt wurde. Bei diesen Versuchen wurde nicht erhitzt, da sich sonst der entstehende Schwefel mit der freien Schwefelsäure umgesetzt haben würde. Erst nachdem nach zweistündiger Einwirkung der Schwefelsäure sämmtliches Natriumthiosulfat zersetzt war, was durch besondere Versuche

nachgewiesen wurde, wurden die Mengen des Schwefeldioxyds und der Schwefelsäure in nachher beschriebener Weise bestimmt. Die abgemessene Menge Schwefelsäure wurde durch die Trichterröhre zu dem Natriumthiosulfat gebracht. Nach Beendigung der Umsetzung wurde durch die Trichterröhre der Literkolben ganz mit luftfreiem Wasser angefüllt, um sämmtliches Schwefeldioxyd in Wasser absorbirt zu erhalten. Darauf wurden die schwefelige Säure und die Schwefelsäure maassanalytisch bestimmt. Die Menge des entstandenen Schwefels konnte nicht bei der in dem Kolben vorgenommenen Umsetzung bestimmt werden, da Verluste unvermeidlich waren. Deshalb wurde zur Bestimmung des Schwefels ein besonderer Versuch von gleicher Dauer angestellt, indem das Natriumthiosulfat mit der Schwefelsäure in einem Becherglase zusammengebracht wurde. Nach Beendigung der Umsetzung wurde die Schwefelsäure und die noch im Wasser absorbirt gebliebene schwefelige Säure durch Natronlauge neutralisirt, darauf Salzsäure hinzugefügt und erhitzt, um den Schwefel zusammenzuballen. Darauf wurde der Schwefel auf ein bei 110° getrocknetes und gewogenes Filter gebracht, getrocknet und gewogen. Ausgewaschen wurde der Schwefel nur mit Salzsäure.

Bei Anwendung von 10 g Natriumthiosulfat, $Na_2S_2O_3$, $5H_2O$, giebt die Umsetzungsgleichung:

$$Na_2S_2O_3, + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + SO_2 + S + H_2O$$

2.58 g Schwefeldioxyd und 1.29 g Schwefel. In der unten folgenden Tabelle sind die Procente dieser Mengen angegeben, welche durch Einwirkung der 10fachen Menge der Schwefelsäure von verschiedener Concentration wirklich erhalten wurden. Es würden also immer 9 Mol. freier Schwefelsäure zurückbleiben, wenn die Umsetzungsgleichung richtig wäre:

$$Na_2S_2O_3 + 10H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 9H_2SO_4 + SO_2 + S + H_2O.$$

Die Menge dieser 9 Moleküle überschüssiger Säure wurde ebenfalls = 100 gesetzt, so dass also die Tabelle die hierauf bezogenen Procente an gesammter freier Schwefelsäure angiebt.

	Gehalt der angewandten Säure an H_2SO_4 in Procenten.	Menge der erhaltenen SO_2 in Procenten.	Menge des erhaltenen S in Procenten.	Menge der freien H_2SO_4 in Procenten.
1	20	73.9	100.11	98.17
2	30	82.6	92.21	98.87
3	40	—	96.71	105.97
4	50	85.7	104.34	106.01
5	60	85.3	102.90	107.15
6	70	84.8	109.60	110.50
7	80	85.2	95.86	109.6
8	90	92.0	99.40	109.2
9	100	45.4	9.15	110.60

Bei den Versuchen 1—7 nimmt die Menge des Schwefeldioxyds langsam zu; bei der Anwendung einer Säure von 90 pCt. Schwefelsäure steigt sie plötzlich bis 92 pCt., während bei Anwendung einer Säure von 100 pCt. Schwefelsäure nur 45.36 pCt. Schwefeldioxyd vorhanden sind. Dabei ist noch zu berücksichtigen, dass bei Anwendung einer Säure von 90 pCt. und 100 pCt. Schwefelsäure auch Schwefelwasserstoff entsteht, dass also auch wahrscheinlich noch Schwefelwasserstoff in Lösung ist, der sich noch nicht mit dem Schwefeldioxyd und der Schwefelsäure umgesetzt hat. Die Menge dieses Schwefelwasserstoffs ist dabei gleichzeitig mit dem Schwefeldioxyd durch $^1/_{10}$ Normaljodlösung titrirt worden, also in den oben für Schwefeldioxyd angegebenen Zahlen der beiden letzten Reihen als Schwefeldioxyd mit eingerechnet. In keinem einzigen Falle erreicht jedoch die Menge dieses gesammten Schwefeldioxyds die nach der Umsetzungsgleichung zu erwartende Zahl. Es kann also die Zersetzung des Natriumthiosulfats nicht vollständig nach der oben angeführten Umsetzungsgleichung erfolgen.

Die in den 8 ersten Reihen für den Schwefel angegebenen Zahlen zeigen starke Schwankungen, die sich wohl theilweise auf Versuchsfehler zurückführen lassen. Aeusserst auffällig ist jedoch die niedrige Procentzahl des bei Anwendung einer Säure von 100 pCt. Schwefelsäure entstehenden Schwefels. Auch dies zeigt wieder, dass die Zersetzung der durch die Einwirkung der Säure frei werdenden Thioschwefelsäure nicht so vor sich geht, dass dieselbe in Schwefeldioxyd, Schwefel und Wasser zerfällt. In den 8 ersten Reihen sind die Procentzahlen des Schwefels zur Hälfte über 100; dies kann nur dadurch bewirkt sein, dass sich noch freier Schwefel auf eine andere, später zu erörternde Weise, als die Umsetzungsgleichung angiebt, bildet; dass in der 2., 3. und 7. Reihe nicht die Zahl 100 erreicht wurde, liegt wohl an der immer mit Verlusten verbundenen Bestimmung des Schwefels, da derselbe zum Theil schon mit Wasserdämpfen flüchtig ist.

Die Menge der freien Schwefelsäure zeigt ein fortwährendes Ansteigen und ist in den 7 letzten Reihen über 100 pCt. Bei der Anwendung einer Säure von 100 pCt. Schwefelsäure erreicht die Menge der freien Schwefelsäure ihren höchsten Stand, während gleichzeitig die Menge des Schwefels auf 9 pCt. und die des Schwefeldioxyds bis auf 45 pCt. herunter geht. Es müssen also bestimmte Wechselwirkungen zwischen den durch die Zersetzung der Thioschwefelsäure zunächst entstehenden Producten und der Schwefelsäure stattfinden.

Diese Verhältnisse sowie das Auftreten von freiem Schwefelwasserstoff finden ihre Erklärung in der durch die nachher beschriebenen Beobachtungen gestützte Annahme, die Thioschwefelsäure zerfalle bei ihrem Freiwerden in Schwefelwasserstoff und Schwefeltrioxyd.

Demnach gehen die Umsetzungen in folgender Weise vor sich:

1. $H_2S_2O_3 = H_2S + SO_3$.
2. $H_2S + H_2SO_4 = S + SO_2 + 2\,H_2O$.
3. $2\,H_2S + SO_2 = 3\,S + 2\,H_2O$.

Die Ausscheidung von Schwefel und die Entwicklung von Schwefeldioxyd beruhen alsdann auf einer secundären Bildung.

3. Zersetzung des Natriumthiosulfats durch Salzsäure.

Zur Bestätigung dieser Anschauung über die Zersetzung der freien Thioschwefelsäure wurde das Verhalten des Natriumthiosulfats gegen Salzsäure untersucht. Es entstehen dabei immer kleine Mengen von Schwefelsäure, was sehr für obige Annahme spricht. Die Versuche wurden in derselben Weise angestellt, wie bei der Schwefelsäure.

Eine Säure von 20 pCt. Chlorwasserstoff gab beim Erhitzen mit Natriumthiosulfat keine übereinstimmenden Resultate. Die Mengen des erhaltenen Schwefeldioxyds wechselten vielmehr sehr stark, was wohl seinen Grund in dem ungleichmässigen Erhitzen hat. So wurden z. B. folgende Werthe bei Anwendung der Säure von 20 pCt. Chlorwasserstoff gefunden:

	$Na_2S_2O_3$ +				
	1 HCl	2 HCl	3 HCl	5 HCl	10 HCl
Schwefeldioxyd	80.38	96.79	88.12	91.51	82.7 pCt.

Bei Wiederholung derselben Versuche, wobei alsdann nicht erhitzt wurde, sondern die schwefelige Säure erst nach einer Einwirkungsdauer von 2 Stunden bestimmt wurde, waren die Ergebnisse folgende:

	$Na_2S_2O_3$ +				
	1 HCl	2 HCl	3 HCl	5 HCl	10 HCl
Schwefeldioxyd	87.38	88.94	86.45	82.67	82.15 pCt.

Es findet also mit Zunahme der Flüssigkeitsmenge eine Abnahme des Schwefeldioxyds statt, was nach Landolt[1]) seinen Grund in der langsameren Zersetzung der Thioschwefelsäure hat.

In folgender Tabelle sind die durch Zersetzung des Natriumthiosulfats durch Salzsäure verschiedener Concentration bei gewöhnlicher Temperatur erhaltenen Mengen von Schwefeldioxyd angegeben. Ausserdem wurde die Menge des entstandenen Schwefels sowie die der gebildeten Schwefelsäure bestimmt. In der Tabelle giebt die zweite Columne die Menge des ausgeschiedenen Schwefels, die dritte diese Menge vermehrt um den in der entstandenen Schwefelsäure enthaltenen Schwefel. Es wurde auch hier wie früher schon bei der Schwefelsäure die 10fache Menge der aus der Umsetzungsgleichung berechneten Salzsäure angewandt und dieselbe 2 Stunden lang auf das Natriumthiosulfat einwirken lassen.

---

[1]) Diese Berichte XVI, 2958b.

Concentration der Salzsäure	Menge der entstehenden SO_2 in Procenten	Menge des entstehenden S in Procenten	Menge des entstehenden S, vermehrt um die Menge des aus der entstandenen H_2SO_4 berechneten S in Procenten
10 pCt.	88.15	86.68	86.68 + 8.32 = 95.00
20 »	82.05	97.00	97.00 + 5.90 = 102.90
40 »	83.52	92.69	92.69 + 8.46 = 101.15

Die Menge des entstandenen Schwefels erreicht niemals die Zahl 100, was daher rührt, dass die Zersetzung bei einer Einwirkungsdauer von 2 Stunden niemals eine vollständige ist. Beim Erhitzen des Natriumthiosulfates mit der 10 fachen Menge von Salzsäure von 20 pCt. Chlorwasserstoff wurden gefunden 82.71 pCt. Schwefeldioxyd, 101.6 pCt. wirklich ausgeschiedener Schwefel und 111.69 pCt. ausgeschiedener und in der entstandenen Schwefelsäure enthaltener Schwefel. Bei Wiederholung desselben Versuchs ohne Erhitzen sind die entsprechenden Zahlen 82.15 pCt. Schwefeldioxyd, 97 pCt. Schwefel und 102.9 pCt. Schwefel.

Dass bei Anwendung einer Säure von 20 pCt. Chlorwasserstoff beim Erhitzen mit Natriumthiosulfat über 100 pCt. wirklich ausgeschiedener Schwefel sich vorfinden, dass niemals die theoretisch berechnete Menge von Schwefeldioxyd gefunden wird und dass bei allen diesen Versuchen Schwefelsäure entsteht, bestätigt die oben ausgesprochene Ansicht über die Art der Zersetzung der freien Thioschwefelsäure in vollem Maasse.

4. Das bestätigende Verhalten des Natriumthiosulfats gegen Silberoxyd.

Zum weiteren Beweise, dass die Thioschwefelsäure sich in dieser Weise zersetzt, möchte noch das Verhalten des Natriumthiosulfats gegen Silberoxyd dienen, wobei allerdings nicht freier Schwefelwasserstoff, sondern Silbersulfid entsteht. A. Geuther[1]) wies nach, dass sich das Natriumthiosulfat mit Silberoxyd in folgender Weise umsetzt.

1) $Ag_2O + Na_2S_2O_3 = Ag_2S_2O_3 + Na_2O$,
2) $Ag_2S_2O_3 = Ag_2S + SO_3$,
3) $SO_3 + Na_2O = Na_2SO_4$.

Aus Geuther's Versuchen lässt sich jedoch nicht ersehen, ob die Umsetzung vollständig so verläuft, oder ob sich noch andere

[1]) Ann. Chem. Pharm. 1884, 226, 232—240.

Producte bilden, da bei seinen Untersuchungen nicht eine der Menge des Silberoxyds entsprechende Menge Natriumthiosulfat angewandt wurde. Einige Versuche, die unter diesen Bedingungen angestellt wurden, lieferten folgende Ergebnisse:

a) Angewandt: 4.3248 g $Na_2S_2O_3$, $5H_2O$ und 3.9420 g Ag_2O.

	Erhalten	Berechnet
S im Na_2SO_4	0.57	0.56 pCt.
S im Ag_2S	0.578	0.56 »

b) Angewandt: 4.1330 g $Na_2S_2O_3$, $5H_2O$ und 3.866 g Ag_2O.

	Erhalten	Berechnet
S im Na_2SO_4	0.542	0.533 pCt.
S im Ag_2S	0.561	0.533 »

Eine Entwicklung von Schwefeldioxyd konnte bei diesen Versuchen nicht nachgewiesen werden; vielmehr fand sich sämmtliche Thioschwefelsäure als Sulfid und Sulfat wieder, entsprechend ihrem Zerfall in Schwefelwasserstoff und Schwefeltrioxyd.

5. Zusammenstellung der Hauptergebnisse.

Nach den vorstehenden Versuchen zerfällt die Thioschwefelsäure nach der Gleichung:

$$H_2S_2O_3 = H_2S + SO_3.$$

Diese Producte setzen sich, wenn sie nicht wie in dem letztbesprochenen Falle von Basen wie Natron und Silberoxyd gebunden werden, gegenseitig nach folgenden Gleichungen um:

$$H_2S + SO_3 = SO_2 + S + H_2O,$$
$$2H_2S + SO_2 = 3S + 2H_2O,$$
$$3H_2S + SO_3 = 4S + 3H_2O.$$

Für diese Auffassung sprechen nach allen mitgetheilten Versuchsergebnissen folgende Gründe:

1. Die unmittelbar beobachtete Bildung von Schwefelwasserstoff bei Einwirkung verschiedener Säuren, besonders concentrirter Schwefelsäure auf festes Natriumthiosulfat.

2. Das Entstehen von Schwefelsäure bei Einwirkung von Säuren auf Natriumthiosulfat, das für Salzsäure und Schwefelsäure nachgewiesen wurde.

3. Dass in keinem Falle die nach der früher für richtig gehaltenen Umsetzungsgleichung berechnete Menge von Schwefel und Schwefeldioxyd erhalten wurde, vielmehr von ersterem meistens mehr, von letzterem immer weniger als berechnet wurde.

4. Dass die Umsetzung des Natriumthiosulfats mit Silberoxyd vollständig nach folgender Gleichung erfolgt:

$$Na_2S_2O_3 + Ag_2O = Ag_2S + Na_2SO_4.$$

5. Dass nach Untersuchungen von Orlowsky[1]) sämmtliche Elemente durch Ammonium- und durch Natriumthiosulfat als Sulfide gefällt werden, die auch durch Schwefelwasserstoff als solche aus saurer Lösung ausgeschieden werden.

---

322. Clemens Gehrenbeck: Ueber eine Methode, Wasserstoff und Stickstoff gleichzeitig zu bestimmen.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 26. Juni.)

J. Messinger[2]) hat vor Kurzem eine sehr bequeme Methode beschrieben, Kohlenstoff auf nassem Wege zu bestimmen, welche nur wenig Aufsicht erfordert; sie ist in letzter Zeit im hiesigen Laboratorium vielfach zur Anwendung gekommen. Bei stickstoffhaltigen Körpern stellt sich aber der Uebelstand heraus, dass man zur vollständigen Analyse des Körpers gezwungen ist, zweimal am Verbrennungsofen arbeiten zu müssen, um Wasserstoff und Stickstoff zu bestimmen; in Folgendem soll eine Abänderung der Dumas'schen Stickstoffbestimmungsmethode kurz beschrieben werden, welche gestattet, diese Bestimmungen gleichzeitig auszuführen.

Die Analyse wird ausgeführt in einem beiderseits offenen Verbrennungsrohre, welches auf die gewöhnliche Art und Weise beschickt wird; auf eine innige Mischung der Substanz mit fein gepulvertem Kupferoxyd oder chromsaurem Blei ist besonders Rücksicht zu nehmen. Hinten wird das Rohr verschlossen mit einem Pfropfen, durch welchen ein Zweiwegehahn geht; der eine Schenkel desselben wird mit einem Trockenapparat für Sauerstoff und Luft verbunden, wie er für die Elementaranalyse Anwendung findet, der andere mit dem Trockenapparat des Kohlensäureentwicklers. Der erstere besteht aus 2 Drechsler'schen Waschflaschen von circa 100 ccm Inhalt, welche mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt sind; die Sicherheitskugeln, zu welchen die Zuleitungsröhren erweitert sind, müssen so gross sein, dass sie die gesammte Schwefelsäuremenge aufzunehmen vermögen, damit bei einer etwaigen unregelmässigen Kohlensäureentwicklung ein Zurücksteigen der Schwefelsäure möglich ist, ohne dass dieselbe in dem Kohlensäure-

---

[1]) Diese Berichte XVI, Ref. 807.

[2]) Diese Berichte XXI, 2910.

entwickler eintritt. Als letzterer kann jeder Apparat dienen, der luftfreie Kohlensäure entwickelt, ich benutze ein Glasrohr mit saurem kohlensauren Natron, welches in einem eisernen Rohre beweglich liegt.

Am anderen Ende des Verbrennungsrohres wird das gewogene Chlorcalciumrohr befestigt, hieran der Apparat, um den Stickstoff aufzufangen. Ich benutze den Schiff'schen Apparat; da bei denselben häufig etwas Kalilauge über den Quecksilberverschluss tritt, so habe ich zwischen Chlorcalciumrohr und Stickstoffapparat noch ein kurzes, nicht gewogenes Chlorcalciumrohr eingeschaltet, um zu verhindern, dass das gewogene Chlorcalciumrohr Wasser aus dem Stickstoffapparat aufnimmt.

Zur Ausführung der Analyse wird der Apparat mit Kohlensäure gefüllt, wozu circa $^3/_4$ bis 1 Stunde Zeit erforderlich ist, sodann wird die Stickstoffbestimmung wie gewöhnlich ausgeführt. Vermehrt sich das Stickstoffvolumen nicht mehr, so nimmt man den Stickstoffapparat und den Kohlensäureentwickler ab, stellt hernach den Zweiwegehahn um und leitet erst Sauerstoff, sodann Luft durch den Apparat, wie bei der Elementaranalyse; zum Schluss wird das Chlorcalciumrohr zurückgewogen. Die ganze Analyse erfordert einen Zeitaufwand von $2-2^1/_2$ Stunde.

Folgende Analysen mögen die Genauigkeit der Methode darthun.

Bei den Substanzen 1—4 sind die unter I angeführten Analysen mit Kupferoxyd ausgeführt worden, die übrigen mit chromsauren Blei.

1. Harnstoff, $CO<^{NH_2}_{NH_2}$. Schmelzpunkt 132°.

I. 0.0841 g gaben 0.0518 g Wasser und 35.3 ccm Stickstoff von 24° und 756 mm Bar.

II. 0.0778 g gaben 0.0470 g Wasser und 32.5 ccm Stickstoff von 24° und 756 mm Bar.

	Ber. für CH_4N_2O	Gefunden I.	Gefunden II.
H	6.66	6.84	6.71 pCt.
N	46.66	46.76	46.58 »

2. Acetanilid, $C_6H_5NHCOCH_3$. Schmelzpunkt 114°.

I. 0.1625 g gaben 0.1002 g Wasser und 15.2 ccm Stickstoff von 22° und 747 mm Bar.

II. 0.1860 g gaben 0.1102 g Wasser und 18 ccm Stickstoff von 23° und 749 mm Bar.

	Berechnet für C_8H_9NO	Gefunden I.	Gefunden II.
H	6.67	6.84	6.58 pCt.
N	10.37	10.57	10.55 »

3. **Paranitrozimmtaldehyd**, $C_6H_4<^{NO_2}_{CH:CH.COH}$. Schmp. 142°.

I. 0.2295 g gaben 0.0874 g Wasser und 17.1 ccm Stickstoff von 24° und 748 mm Bar.

II. 0.1644 g gaben 0.0570 g Wasser und 12.1 ccm Stickstoff von 23° und 749 mm Bar.

	Berechnet für $C_9H_7O_3N$	Gefunden I.	II.
H	3.95	4.23	3.85 pCt.
N	7.91	8.22	8.16 »

4. **Metanitrobenzoësäure**, $C_6H_4<^{NO_2}_{COOH}$. Schmelzpunkt 141°.

I. 0.1499 g gaben 0.0450 g Wasser und 11.5 ccm Stickstoff von 23° und 748 mm Bar.

II. 0.1540 g gaben 0.0390 g Wasser und 11.8 ccm Stickstoff von 23° und 748 mm Bar.

	Berechnet für $B_7H_5O_4N$	Gefunden I.	II.
H	2.99	3.33	2.82 pCt.
N	8.37	8.50	8.49 »

5. **Brom-*m*-dinitrobenzol**, $C_6H_3(NO_2)_2Br$ ($Br:NO_2:NO_2 = 1:2:4$). Schmelzpunkt 72—73°.

I. 0.2038 g gaben 0.0295 g Wasser und 21 ccm Stickstoff von 23° und 748 mm Bar.

II. 0.2217 g gaben 0.0247 g Wasser und 22.2 ccm Stickstoff von 22° und 749 mm Bar.

	Berechnet für $C_6H_3N_2O_4Br$	Gefunden I.	II.
H	1.22	1.52	1.23 pCt.
N	11.34	11.42	11.18 »

6. **Einhorn's Chlorderivat eines Nebenalkaloïdes des Cocaïns**, $C_{26}H_{32}N_3ClO$. Schmelzpunkt 220.5°.

I. 0.1346 g gaben 0.0810 g Wasser und 11.3 ccm Stickstoff von 25° und 747.5 mm Bar.

II. 0.1481 g gaben 0.0953 g Wasser und 12.2 ccm Stickstoff von 22° und 747 mm Bar.

	Berechnet für $C_{26}H_{32}N_3ClO$	Gefunden nach den gewöhnlichen Methoden [1] I.	II.	III.	nach dieser Methode I.	II.
H	7.31	7.21	7.05	7.22	6.70	7.15 pCt.
N	9.60	9.28	9.22	9.14	9.03	9.31 »

Aachen, im Juni 1889.

[1] Diese Berichte XXII, 401.

323. W. Will und C. Peters: Oxydation der Rhamnose (Isodulcit) durch Salpetersäure.

(Aus dem I. chem. Berliner Univers.-Labor. No. DCCXXXV.)

(Eingegangen am 27. Juni.)

Im vergangenen Jahre[1]) haben wir einige Versuche über die Oxydation der Rhamnose mitgetheilt, in welchen wir zunächst die Einwirkung von Brom in wässriger Lösung auf diesen Zucker klarlegten. Wir waren damals genöthigt das Studium der Wirkung anderer Oxydationsmittel aus Mangel an Material aufzuschieben, konnten dasselbe aber unverhofft bald wieder aufnehmen, da uns Hr. Prof. E. Fischer in freundlichster und zuvorkommendster Weise, um uns die Fortführung unserer Arbeit zu ermöglichen, eine sehr reichliche Menge des kostbaren Materials zum Geschenk machte. Es sei uns gestattet demselben hier unseren besten Dank für seine Freundlichkeit auszusprechen.

Wir haben nun zunächst unternommen die Natur der durch Salpetersäure aus der Rhamnose darstellbaren Producte aufzuklären. Es liegt über diesen Gegenstand schon eine Arbeit von Malin[2]) vor, aber die Angaben, welche er über die Zusammensetzung des Oxydationsproductes giebt, lassen sich nicht in Einklang bringen mit den Ansichten, welche man jetzt hinsichtlich der Constitution dieses Zuckers hat. Malin hat auf Veranlassung von Hlasiwetz die Rhamnose mit starker Salpetersäure in der Wärme behandelt und aus dem hierbei entstehenden Syrup eine Säure krystallisirt erhalten, welche er sowohl im freien Zustand, als auch in Form einiger Salze analysirt hat. Aus den analytischen Daten findet er die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_9$ für die Säure und denkt sich ihre Entstehung analog der Bildung von Oxalsäure aus Alkohol durch Aufnahme von 5 Atomen Sauerstoff und Abspaltung von 2 Molekülen Wasser, entsprechend der bis vor kurzem herrschenden Ansicht über die Alkoholnatur des Isodulcits (der Rhamnose). Jetzt ist letztere als ein Aldehyd von der Zusammensetzung $C_6H_{12}O_5 + H_2O$ erkannt, welcher in jeder Beziehung die grösste Aehnlichkeit mit der Arabinose zeigt, höchst wahrscheinlich nichts anderes als Methylarabinose ist, und aus einem solchen Körper ist die Bildung einer Säure von der Zusammensetzung, wie sie Malin angiebt, unter Einwirkung von Salpetersäure nicht verständlich; es ist die einzige Angabe, welche im Widerspruch steht mit der jetzt für die Rhamnose angenommenen

[1]) Diese Berichte XXI, 1813.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 145, 197.

Constitutionsformel. Wir durften hoffen durch eine Wiederholung der Malin'schen Versuche diesen Wiederspruch aufzuklären.

Die ersten Versuche der Oxydation der Rhamnose mit Salpetersäure haben wir genau nach den Vorschriften ausgeführt, welche Kiliani[1]) zur Oxydation der Arabinose als die zweckmässigsten gegeben hat.

20 g Rhamnose wurden mit der doppelten Menge Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.2 bei einer Temperatur von 50° digerirt und dabei darauf geachtet, dass die nach einiger Zeit eintretende Reaction nicht zu heftig verlief. Die Oxydation dauert etwa 2 Tage, dann restirt ein farbloser, stark saurer Syrup, in welchem meist keine Salpetersäure mehr nachweisbar ist. Derselbe wurde mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Kalk eine halbe Stunde gekocht. Neben dem überschüssigen, kohlensauren Kalk bleibt meist bei dem Filtriren der noch heissen, gelb bis roth gefärbten Flüssigkeit etwas oxalsaurer Kalk auf dem Filter. Aus dem Filtrat scheidet sich bei dem Erkalten ein Kalksalz in kugelförmigen Aggregaten ab; Alkoholzusatz bewirkt vollständigere Fällung, so dass man zwischen 30 und 50 pCt. des Ausgangsmaterials an krystallinischem Kalksalz erhält. Eine Reinigung dieses Salzes durch Umkrystallisiren gelang nicht, daher wurde versucht das Kalisalz zu gewinnen, welches, aus analogen Fällen schliessend, leichter durch Krystallisation rein zu erhalten war.

Das fein gepulverte Kalksalz wurde mit etwa der äquivalenten Menge kohlensauren Kalis unter Zusatz von Wasser gekocht, das Filtrat mit Thierkohle behandelt und eingedampft. Man erhält dann einen Syrup, welcher beim Anrühren mit etwas Alkohol fest wird und nach dem Abpressen und Umkrystallisiren aus wenig Wasser in glasglänzenden, tafelartig ausgebildeten Krystallen erhalten wird.

Das bei 100° getrocknete Salz liefert bei der Analyse Zahlen, aus welchen die Zusammensetzung $C_5H_6O_7K_2$ sich ergiebt.

	Gefunden				Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	für $C_5H_6O_7K_2$
C	23.70	23.57	—	—	23.43 pCt.
H	2.43	2.52	—	—	2.43 »
K	—	—	30.46	30.80	30.47 »

Dies ist aber die Zusammensetzung des Kalisalzes der Trihydroxyglutarsäure und es hat sich, wie im Folgenden gezeigt wird, ergeben, dass die bei der Oxydation der Rhamnose entstandene Säure in der That Trihydroxyglutarsäure ist.

Die Identität des von uns erhaltenen Kalisalzes mit dem von Kiliani[2]) aus der Arabinose und von Kiliani und Scheibler aus

[1]) Diese Berichte XXI, 3006.

[2]) loc. cit.

der Sorbinose[1]) gewonnenen trihydroxyglutarsauren Kali liess sich sicher nachweisen durch Vergleichung der physikalischen Eigenschaften der Salze, zumal der Krystallform und der Polarisationswirkung.

Bei vorsichtigem Eindunsten kann das Kalisalz der aus der Rhamnose gewonnenen Säure leicht in messbaren Individuen erhalten werden. Dieselben krystallisiren im monoklinen System, zeigen wie schon erwähnt tafelförmige Ausbildung und die Winkelmessung ergab völlige Uebereinstimmung mit den von Haushofer[2]) gemessenen Krystallen des trihydroxyglutarsauren Kalis aus der Arabinose und Sorbinose.

	Kalisalz der Trihydroxyglutarsäure aus Rhamnose	aus Arabinose
p:p (110) $(1\bar{1}0)$ =	69° 45′	69° 40′
a:c (100) (001) =	101° 5′	101° 3′
a:r (100) (101) =	124° 44′	124° 34′
c:p (001) (110) =	96° 12′	96° 16′
c′:a $(10\bar{1})$ (100) =	106° 42′	106° 27′
s:a $(20\bar{1})$ (100) =	128° 36′	128° 23′

Die wässrige Lösung des Kalisalzes ist optisch activ und zwar dreht sie die Polarisationsebene nach rechts. Wir konnten auch die Grösse des Drehungsvermögens zur Vergleichung heranziehen, da Hr. Prof. Scheibler uns zu diesem Zweck eine Probe des aus der Arabinose gewonnenen Kalisalzes gütigst zur Verfügung stellte.

1) 1.5981 g des aus Rhamnose gewonnenen Kalisalzes wurden in Wasser gelöst zu 14.7112 g. Die Lösung drehte in einer 2 dm langen Röhre bei 16°;

$$\alpha = +2^0\ 17',\ d_4^{20} = 1.0685,\ \alpha[_D] = 9.35^0.$$

2) 1.3378 g desselben Salzes gelöst zu 14.543 g;

$$t = 13^0,\ L = 2\,dm,\ \alpha = 1^0.55',\ d_4^{20} = 1.0569,\ \alpha[_D] = +9.50.$$

3) 3.4195 g desselben Salzes gelöst zu 11.9313 g;

$$t = 14^0,\ L = 2\,dm,\ \alpha = 6^0\ 30',\ d_4^{20} = 1.1935,\ \alpha[_D] = 9.58.$$

4) 0.3807 g des aus Arabinose gewonnenen Kalisalzes gelöst zu 10.2778 g;

$$t = 19^0,\ L = 2\,dm,\ \alpha = 0^0\ 41',\ d_4^{20} = 1.0186,\ \alpha[_D] = 9.13.$$

Daraus berechnet sich:

Kalisalz aus Rhamnose			Kalisalz aus Arabinose
I.	II.	III.	IV.
$\alpha_D = 9.35$,	$\alpha_D = 9.50$,	$\alpha_D = 9.58$	$\alpha_D = 9.13$.

[1]) Diese Berichte XX, 3276.
[2]) Diese Berichte XXI, 3276.

Mit Rücksicht auf die von Malin gefundenen Resultate war es wünschenswerth auch eine Reihe derjenigen Salze darzustellen, welche von ihm analysirt worden sind, um so seine Angaben zu prüfen resp. sie mit den von Kiliani über die Salze der Trihydroxyglutarsäure vorliegenden zu vergleichen. Als Ausgangspunkt für die Darstellung derselben diente das leicht in grösserer Menge rein darstellbare Kalisalz.

1. Kalksalz. Die Beobachtung Kiliani's, dass eine wässrige Lösung des Kalisalzes durch Chlorcalcium nicht gefällt werde, konnte nur für sehr verdünnte Lösungen bestätigt werden. In concentrirterer Lösung des Kalisalzes erscheint auf Zusatz von Chlorcalcium ein allerdings erst nach einiger Zeit sich absetzender, dann aber sich rasch vermehrender Niederschlag, dessen Menge durch Zusatz von Alkohol noch bedeutend erhöht werden konnte.

Das so erhaltene Kalksalz krystallisirt mit 3 Molekülen Wasser, welche es beim Trocknen bei 105° völlig verliert.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_5H_6O_7Ca + 3H_2O$
H_2O	19.76	19.54	19.86 pCt.

Die getrocknete Substanz ergab bei der Analyse:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_5H_6O_7Ca$
C	27.28	—	27.52 pCt.
H	2.88	—	2.75 »
Ca	18.20	18.41	18 33 »

In analoger Weise wurde mit Chlorbaryumlösung aus dem Kalisalz 2) das Barytsalz der Säure als weisse, voluminöse, in Wasser nicht unerheblich lösliche und durch Alkohol fällbare Verbindung erhalten.

	Gefunden für die bei 100° getrocknete Substanz	Berechnet für $C_5H_6O_7Ba$
Ba	43.38	43.49 pCt.

3. Das neutrale Bleisalz fällt sofort auch aus verdünnten Lösungen des Kalisalzes auf Zusatz von salpetersaurem Bleioxyd als amorpher weisser Niederschlag. Derselbe hält meist hartnäckig etwas Kalisalz zurück, das nur durch sehr häufig wiederholtes Decantiren und Auswaschen zu entfernen ist. Die lufttrockne Substanz enthält noch 1 Molekül Wasser, das aber nicht durch Trocknen bei 100° bestimmt werden kann, weil bei dieser Temperatur das Salz schon einer weitergehenden Zersetzung unterliegt.

	Gefunden für die lufttrockene Substanz I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_5H_6O_7Pb + H_2O$
C	14.66	—	14.93 pCt.
H	1.93	—	1.97 »
Pb	53.43	53.67	53.77 »

4. Das Silbersalz fällt durch Silbernitrat nur aus concentrirter Lösung des Kalisalzes als farbloser, voluminöser Niederschlag, der rasch krystallinisch wird, stets noch kalihaltig ist, sich erheblich leichter in Wasser löst, als das Blei- und selbst das Kalksalz und sich am Licht, sowohl in Lösung, wie trocken unter Schwärzung zersetzt. Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt dasselbe unter Aufschäumen und Zersetzung glatt bei 173°. Zur Analyse wurde ein aus möglichst verdünnter Lösung gefälltes, mit Alkohol gewaschenes und im Exsiccator getrocknetes Material verwandt.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_5H_6O_7Ag_2$
C	15.31	15.14	15.32 pCt.
H	1.86	1.64	1.52 »
Ag	54.39	54.82	54.82 »

Zur Darstellung der freien Säure wurde schliesslich die concentrirte Lösung des Kalisalzes mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt, eingedunstet und mit Alkohol extrahirt. Aus dem Filtrat hinterblieb beim Verdunsten des Alkohols ein stark saurer Syrup, der nach mehrwöchentlichem Stehen sechseckige oder dreieckige Täfelchen abschied. Dieselben liefern im convergenten polarisirten Licht das Axenbild der einaxigen Krystalle und gehören sonach wahrscheinlich dem hexagonalen System an. Von dem krystallisirten bei 118—120° schmelzenden Material konnte keine zur Analyse genügende Menge erhalten werden. Der Syrup wurde deshalb im Vacuum bis zu constantem Gewicht getrocknet und die noch etwas syrupartige bei 106° schmelzende Masse direct analysirt. Sie lieferte dabei auf die Formel der Trihydroxyglutarsäure stimmende Zahlen.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_8O_7$
C	32.97	33.33 pCt.
H	4.59	4.44 »

Nach dem Vorstehenden bleibt kein Zweifel, dass bei unserem Verfahren der Oxydation der Rhamnose mit Salpetersäure Trihydroxyglutarsäure gebildet worden ist. Der Umstand, dass unsere Resultate mit denjenigen Malin's nicht übereinstimmen und in den Analysen der analogen Salze sich grosse Differenzen zeigen[1]), die möglicherweise darauf zurückzuführen waren, dass bei etwas abweichendem Verfahren andere Producte gebildet würden, veranlasste uns, die

[1]) Für das Kalksalz stimmen auffallender Weise die Resultate der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung von Malin auf unser wasserfreies Salz, seine Kalkbestimmung auf unser wasserhaltiges Salz, obgleich er angiebt, bei 120° getrocknetes Material zur Analyse verwandt zu haben.

Oxydation unter sehr wechselnden Bedingungen und besonders auch unter möglichster Nachahmung des Verfahrens von Malin zu wiederholen.

Wir haben wie Malin eine concentrirtere Salpetersäure, spec. Gew. 1.33, angewandt und die Reaction in einer Stunde auf dem Wasserbade vollendet. Neben reichlichen Mengen von Oxalsäure und Kohlensäure entsteht wiederum nur Trihydroxyglutarsäure. Das aus der wässrigen Lösung sich ausscheidende, zweimal mit Alkohol gefällte Kalksalz ergab bei der Analyse nach dem Trocknen bei 100°:

	Gefunden	Ber. für $C_5H_6O_7Ca$
Ca	18.20	18.33 pCt.

Auch Anwendung sehr viel verdünnterer Salpetersäure als der zuerst angewandten (Zusatz von 33 pCt. Wasser), wobei möglicherweise die früher von uns beschriebene[1]) Rhamnosonsäure hätte entstehen können, lieferte im Wesentlichen nur Trihydroxyglutarsäure neben Kohlensäure und etwas Ameisensäure. Neun verschiedene Fractionen des im heissen Wasser löslichen Kalksalzes, welche in verschiedenen Versuchen durch fractionirtes Eindampfen der Lösung und schliesslich durch Fällen der Mutterlauge mit Alkohol erhalten wurden, lieferten einen Kalkgehalt von 18.61—17.77, während das Kalksalz einer Säure von der Zusammensetzung, welche Malin angiebt, 14.7 pCt. Calcium, das der Rhamnosonsäure 10.05 pCt. Calcium verlangt. Auch konnte aus allen Fractionen das charakteristische Kalisalz erhalten werden. Durch qualitative Prüfung konnten Spuren von Ameisensäure, aber keine Essigsäure, Zuckersäure oder Glycolsäure nachgewiesen werden[2]). Aus 20 g Rhamnose wurden bei vorsichtig geleiteter Oxydation etwa 17—18 g trihydroxyglutarsauren Kalkes erhalten neben etwa 3 g Kohlensäure, 1 g Oxalsäure und 1.5 g noch unveränderter Rhamnose.

Wir können also das Resultat dieser Versuche dahin zusammenfassen, dass die Rhamnose bei der Oxydation mit Salpetersäure keine Säure von der Zusammensetzung, wie sie Malin angiebt, liefert. Ausser Kohlensäure, Oxalsäure und Ameisensäure bildet sich nur Trihydroxyglutarsäure.

Die Bildung dieser Säure aber lässt sich bei der Auffassung der Rhamnose als Methylarabinose $CH_3.CHOH.CHOH.CHOH.CHOH.COH$ wohl verstehen. Der Process verläuft analog der von Wurtz[3]) beschriebenen Oxydation des Methylaethylaethylenglycols, bei welcher

---

[1]) Diese Berichte XXI, 1813.

[2]) Kiliani, Ann. Chem. Pharm. 205, 145, 1880.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 107, 193.

neben Kohlensäure (resp. Ameisensäure) α-Oxybuttersäure gebildet wird:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ \cdot CH_2 \\ \cdot CHOH \\ \cdot CHOH \\ \cdot CH_3 \end{array} \quad \text{giebt} \quad \begin{array}{l} CH_3 \\ \cdot CH_2 \\ \cdot CHOH \\ \cdot COOH \end{array}$$

Methyläthyläthylenglycoll — α-Oxybuttersäure und [1] CH_2O_2 resp. CO_2

oder wie diejenige des Trimethylaethylenglycols, wobei Oxyisobuttersäure und Kohlensäure entstehen.

$$\begin{array}{l} CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \quad COH \\ \quad CHOH \\ \quad CH_3 \end{array} \quad \text{giebt} \quad \begin{array}{l} CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \quad COH \\ \quad COOH \end{array}$$

Trimethyläthylenglycoll — Oxyisobuttersäure und CO_2

Ebenso liefert[2]) γ-Oxyvaleriansäure, $CH_3 . CHOH . CH_2 . CH_2 . COOH$, bei der Behandlung mit Salpetersäure Bernsteinsäure.

Es entscheidet die Bildung der Trihydroxyglutarsäure von den beiden für die Rhamnose noch möglichen Formeln[3])

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ \cdot CHOH \\ \cdot CHOH \\ \cdot CHOH \\ \cdot CHOH \\ \cdot COH \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} CH_2OH \\ \cdot CH_2 \\ \cdot CHOH \\ \cdot CHOH \\ \cdot CHOH \\ \cdot COH \end{array}$$

für die auch bis jetzt schon für wahrscheinlicher erachtete erste, denn eine nach der zweiten Formel zusammengesetzte Verbindung liess ein anderes Oxydationsproduct erwarten.
säure abgespalten worden sein.

In unserer letzten Mittheilung haben wir ein Lakton $C_6H_{10}O_5$ beschrieben, welches durch Oxydation der Rhamnose mit Brom und Wasser dargestellt war. Die Verbindung hat die Zusammensetzung der Saccharine[4]) und war zumal dem Metasaccharin Kiliani's sehr ähnlich. Wir haben die Substanz zur Vergleichung wieder dargestellt und sie nicht ohne einige Mühe in schön messbaren Krystallen erhalten und deren Krystallform bestimmt.

---

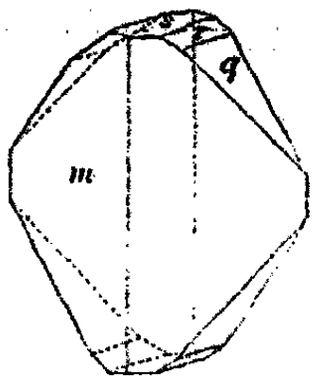
[1]) Ann. Chem. Pharm. 179, 312.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 208, 99.
[3]) Fischer, diese Berichte XXI, 2173.
[4]) S. a. Raymann, diese Berichte XXI, 2047a.

System rhombisch:
a : b : c

Axenverhältniss:
0.6873 : 1 : 1.2600

Beobachtete Flächen:

∞P	oP	2P̆∞	P∞
m	*s*	*q*	*r*



		Beobachtet	Gefunden
m : *m*	110 : 1$\bar{1}$0	69°	—
q : *q*	011 : 0$\bar{1}$1	103° 8′	—
q : *m*	011 : 110	63° 35′	63° 40′
r : *m*	012 : 0$\bar{1}$2	64° 40′	64° 45′
s : *m*	012 : $\bar{1}\bar{1}$0	72° 14′	72° 25′

Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet. Die Ebene der optischen Axen ist gleich der Basis. Durch die Prismenfläche tritt je eine Axe scheinbar 30° gegen die Normale zu derselben geneigt, und zwar in der Richtung der Axe b, aus.

Die Krystalle haben die Form vorstehender Abbildung und sind bei schnellerem Verdunsten, sowie bei der aus Alkohol durch Aetherzusatz sehr rasch erfolgenden Krystallisation nach der Axe c gestreckt.

Eine Vergleichung der Angaben Haushofer's [1]) über die Krystallform des Metasaccharins mit den von uns gefundenen Daten zeigt gänzliche Verschiedenheit beider Verbindungen. Das Lakton aus der Rhamnose ist also sicher nicht identisch mit Metasaccharin, wie nach den jetzigen Ansichten über die Constitution der Rhamnose und des Metasaccharins zu erwarten war.

Eigenthümlich erwies sich die Lösung des Laktons bei der Prüfung auf ihr optisches Verhalten. Wir erhielten sehr wechselnde Werthe für α_D, je nachdem in der Kälte oder nach kurzem Erwärmen auf 100° polarisirt wurde, und zwar wechselten die Zahlen nicht nur mit der Temperatur, sondern auch mit der Concentration. Es ist wahrscheinlich, dass diese Thatsache zusammenhängt mit der Eigenschaft des Laktons, in wässriger Lösung partiell, zumal beim Erwärmen, in die Säure überzugehen, denn neben der Aenderung des Polarisationsvermögens konnte auch ein Sauerwerden der Lösung beobachtet werden. Es bedarf dies indess noch näherer Untersuchung, auch soll das Verhalten der durch Blausäureaddition aus der Rhamnose entstehenden Säure gegen Salpetersäure studirt werden.

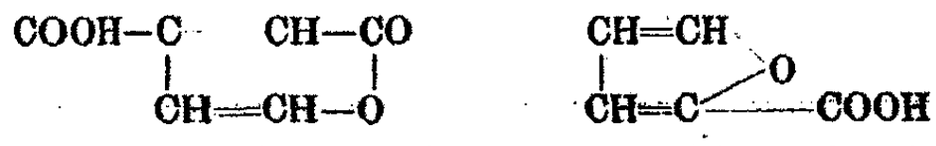
[1]) Diese Berichte XXI, 3280.

324. W. v. Miller und F. Kinkelin: Zur Kenntniss der *o*-Cumar- und Cumarinreihe.

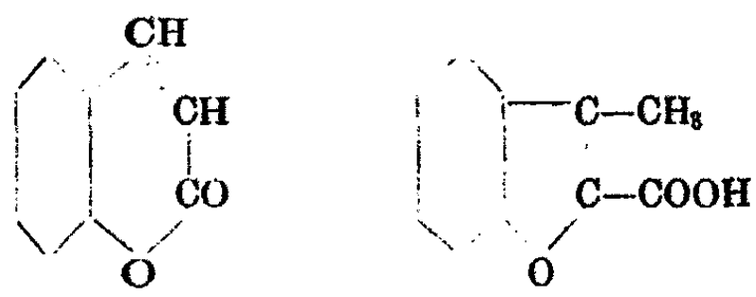
[Mittheilung aus dem Laboratorium der technischen Hochschule München.]

(Eingegangen am 28. Juni.)

R. Graebm[1]) hat vor mehreren Jahren vergeblich versucht, vom Cumarin und von der Cumarsäure ausgehend durch die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak zum Carbostyril zu gelangen. Zu demselben Ergebnisse kam A. Hantzsch[2]), als er von den von ihm synthetisch gewonnenen, complicirteren Furfuranderivaten durch die Einwirkung des Ammoniaks Pyrrolabkömmlinge erhalten wollte. Da nun in der Cumalinsäure und der Furfurancarbonsäure,



der Brückensauerstoff leicht mit dem Ammoniak reagirt, so ergiebt sich, dass er diese Eigenschaft einbüsst, wenn er mit einem Benzolkerne in Verbindung ist, wie dies bei dem Cumarin und der Methylcumarilsäure der Fall ist.



Da nun im Ortho- und Paranitrophenol sowohl, als vornehmlich in deren Methyläthern die Hydroxyl- resp. Methoxylgruppe weit leichter durch den Ammoniakrest — NH_2 — ersetzt wird wie im Phenol[3]), das nur bei hoher Temperatur mit Chlorzinkammoniak und auch dann nur theilweise in Anilin übergeht[4]), so dachten wir, dass vielleicht das bisher vergeblich angestrebte Ziel erreicht werden könnte, wenn wir von den Nitroderivaten des Cumarins ausgehen würden.

Wir haben unsere Versuche zunächst auf das *o*-Nitrocumarin, ($NO_2 : O : CH = 1 : 2 : 3$), beschränkt. Dieselben haben zu einem glatten Uebergang von dieser Verbindung zu dem *o*-Nitrocarbostyril nicht geführt, wir machten aber hierbei Beobachtungen, die im Hinblick auf die mannigfachen Hypothesen über die Isomerie der Cumar- und

---

[1]) Diese Berichte XIV, 262.
[2]) Diese Berichte XIX, 2400.
[3]) Salkowski, Ann. Chem. Pharm. 174, 257.
[4]) V. Merz und W. Weith, diese Berichte XIII, 1299.

Cumarin-Verbindungen interessant genug erscheinen, um sie der Gesellschaft mitzutheilen.

Orthonitrocumarin. Da uns von früher her[1]) *o*-Nitrosalicylaldehyd, ($NO_2:OH:COH = 1:2:3$), zu Gebote stand, so suchten wir von diesem aus mittelst der Perkin'schen Reaction zum *o*-Nitrocumarin zu gelangen.

60 g *o*-Nitrosalicylaldehyd wurden mit 90 g Natriumacetat und 130 g Essigsäureanhydrid am aufsteigenden Kühler 3 Stunden im Schwefelsäurebade auf 170—180° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Krystallkuchen mit so viel 50procentiger Essigsäure übergossen, dass in der Kochhitze Alles bis auf einen kleinen kohligen Rückstand in Lösung ging. Nach dem Abfiltriren und Erkalten fiel der grösste Theil (40 g) des *o*-Nitrocumarins in langen Nadeln aus. Aus der Mutterlauge konnte noch eine geringere Menge (15 g) unreines Product gewonnen werden. Beide Krystallisationen wurden noch einmal aus Essigsäure umkrystallisirt und so reines *o*-Nitrocumarin erhalten. Eine Acetylorthonitrocumarsäure konnte entgegen den Erfahrungen bei der Darstellung des Cumarins[2]) nicht beobachtet werden.

Das *o*-Nitrocumarin krystallisirt aus heissem Benzol in grossen, spröden Prismen, aus Alkohol in feinen, geruchlosen Nadeln, die bei 191° schmelzen.

	Ber. für $C_9H_5NO_4$	Gefunden
C	56.54	56.54 pCt.
H	2.62	3.01 »
N	7.33	7.46 »

In verdünnten, ätzenden und kohlensauren Alkalien löst sich das *o*-Nitrocumarin beim Kochen auf. Wird die erkaltete, dunkelorange Lösung mit Salzsäure übersättigt, so fällt ein voluminöser, gelber Niederschlag aus, der sich bei der Untersuchung wider unsere Erwartung nicht als zurückgebildetes *o*-Nitrocumarin, sondern als die freie *o*-Nitrocumarinsäure darstellte, so dass hier das erste Beispiel eines Derivates der freien Cumarinsäure vorliegt. Die Substanz wurde auf Thontellern an der Luft getrocknet. Sie löst sich leicht in Alkohol und kann aus lauwarmem Weingeist in centimeterlangen, gelben Prismen erhalten werden. Dieselben sind lufttrocken beständig und schmelzen im Capillarrohre rasch erhitzt bei 150° unter Wasserabspaltung.

	Ber. für $C_9H_7NO_5$	Gefunden
C	51.67	51.76 pCt.
H	3.35	3.91 »
N	6.70	6.68 »

[1]) Diese Berichte XX, 1927.
[2]) Diese Berichte X, 287.

Als *o*-Nitrocumarinsäure charakterisirt sich die Verbindung durch die leichte Löslichkeit in Ammoniak und in kalter, kohlensaurer Natronlösung unter Kohlensäure-Entwicklung und durch den leichten Uebergang in das entsprechende *o*-Nitrocumarin. Schon bei längerem Stehen unter Wasser oder Weingeist, rasch beim gelinden Erhitzen derselben geht die Säure unter Wasserverlust in ihr Anhydrid über, sie verhält sich also wie eine Lactonsäure. Während von der Cumarinsäure wohl charakterisirte Salze (vielleicht mit Ausnahme des Silbersalzes) nicht erhalten werden konnten[1]), gelingt dies bei der *o*-Nitrocumarinsäure ohne Schwierigkeit. Alle Salze sind explosiv.

Natronsalz. Wird das *o*-Nitrocumarin mit starkem Alkohol übergossen und die berechnete Menge (1 Molekül) Natrium in Alkohol gelöst, allmählich zugegeben, so löst sich ersteres nach Zugabe von ungefähr der Hälfte Natrium beim Erwärmen auf und nach dem Zusatz des Restes der Natriumlösung krystallisirt alsbald das basische Natriumsalz der *o*-Nitrocumarinsäure in schönen rothen Prismen aus. Dasselbe ist in absolutem Alkohol sehr schwer, leichter in 95procentigem Alkohol löslich; es ist hygroskopisch und zerfliesst an der Luft. Rasch abgesaugt, mit absolutem Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, giebt es für die Formel $C_9H_5NO_5Na_2$ stimmende Zahlen.

	Berechnet	Gefunden
Na_2O	24.51	24.65 pCt.

Barytsalz. Bildet sich beim Vermischen einer wässerigen Lösung des Natriumsalzes mit Baryumchloridlösung als amorpher Niederschlag, der sich beim Kochen löst und beim Erkalten in Form von feinen, büschelförmig vereinigten, rothen Nadeln wieder ausfällt. Lufttrocken enthält das Salz $3^1/_2$ Mol. Krystallwasser, das sehr leicht bei 100° weggeht.

	Berechnet für $C_9H_5NO_5Ba + 3^1/_2H_2O$	Gefunden I.	II.
H_2O	15.48	15.59	15.60 pCt.
BaO	37.59	37.24	36.89 »

Silbersalz. Wird erhalten durch Zusatz von Silbernitrat zu einer Natriumsalzlösung. Es fällt zuerst amorph aus, verwandelt sich aber bald in einen purpurothen, krystallinischen Niederschlag. Die Analyse ergab keine ganz scharfen Zahlen, vermuthlich infolge einer geringen Zersetzung beim Auswaschen des Salzes.

	Berechnet für $C_9H_5NO_5Ag_2$	Gefunden I.	II.
Ag_2O	54.84	53.64	53.86 pCt.

Alle Versuche, das *o*-Nitrocumarin durch Einschliessen mit concentrirtem alkoholischen Ammoniak in *o*-Nitrocarbostyril überzuführen

[1]) R. Williamson, Jahresberichte 1876, 587.

scheiterten. Offenbar fand zuerst eine Umwandlung in das Ammoniaksalz der Nitrocumarinsäure statt, das dann weiter in braune, amorphe Massen unter Kohlensäureabspaltung überging. Aus diesem Grunde stellten wir den Dimethyläther der *o*-Nitrocumarinsäure dar, um von diesem aus zum *o*-Nitrocarbostyril zu gelangen.

Dimethyläther. Wird das oben beschriebene krystallinische Silbersalz lufttrocken mit einer ätherischen Lösung von Jodmethyl überschichtet, so setzt es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen zu dem Dimethyläther um. Derselbe ist sehr leicht in Aether löslich und lässt sich infolge dessen von allenfalls beigemengtem, regenerirtem Nitrocumarin leicht trennen. Der reine Dimethyläther krystallisirt aus warmem Alkohol in schönen Prismen, die bei 69° schmelzen.

Ber. für $C_{11}H_{11}NO_5$		Gefunden
C	55.69	55.56 pCt.
H	4.64	5.09 »
N	5.91	5.93 »

Wird der Dimethyläther mit dem gleichen Gewicht Aetznatron und der 50fachen Menge 50 procentigen Weingeistes auf dem Wasserbade 4 Stunden erwärmt, so wird er vollständig zu dem Natriumsalze der *o*-Nitrocumarinsäure verseift, welch' letztere aus der vom Alkohol befreiten Lösung auf Zusatz von Salzsäure ausgefällt und beim Erwärmen derselben sofort in das *o*-Nitrocumarin übergeht. Dieses wurde durch die Analyse und den Schmelzpunkt als solches identificirt.

War es schon auffallend, dass durch die so verdünnte alkoholische Natronlösung das Methylradical aus den Methoxylgruppen abgespalten wurde, so musste es um so mehr überraschen, dass diese Verseifung schon mit sehr verdünnter Natriumcarbonatlösung mit grosser Leichtigkeit stattfindet. Wird 1 Theil Dimethyläther (1 Mol.) mit ½ Mol. Natriumcarbonat und der gleichen Menge Weingeist wie oben auf dem Wasserbade die gleiche Zeit erhitzt, so bildet sich zu ungefähr gleichen Theilen *o*-Nitrocumarinsäure und ihr Monomethyläther. Wird die Menge des Natriumcarbonats vervierfacht, so ist die Verseifung zur Nitrocumarinsäure eine fast vollständige.

Der Monomethyläther lässt sich von dem aus der *o*-Nitrocumarinsäure entstehenden *o*-Nitrocumarin leicht durch Erwärmen mit wenig Alkohol trennen. Das Nitrocumarin bleibt dabei grösstentheils ungelöst, während der Monomethyläther neben wenig *o*-Nitrocumarin in Lösung geht. Beim Verdunsten derselben krystallisirt zuerst noch *o*-Nitrocumarin, dann aber der Monomethyläther in schön ausgebildeten Täfelchen, die bei 135—136° schmelzen. Schneller krystallisirt die Substanz aus heissem, alkoholhaltigem Wasser in langen, zackigen Krystallaggregaten.

	Berechnet für $C_{10}H_9NO_5$	Gefunden
C	53.81	53.94 pCt.
H	4.03	4.44 »
N	6.28	6.56 »

Zur Controle wurde der Monomethyläther auf dem Wasserbade mit verdünnter Sodalösung 4 Stunden erhitzt (1 Theil Substanz, 2 Theile Natriumcarbonat, 50 Theile Wasser), wobei er grösstentheils zu dem Natriumsalze der *o*-Nitrocumarinsäure verseift wurde. Dieses höchst auffallende Verhalten forderte zu einem Vergleiche mit dem Mono- und Dimethyläther der *o*-Nitrocumarsäure auf.

Mono- und Dimethyläther der *o*-Nitrocumarsäure, (NO_2 : OH : CH = 1 : 2 : 3). Der Monomethyläther derselben wurde dargestellt durch Anwendung der Perkin'schen Reaction auf dem Nitromethoxybenzaldehyd (NO_2 : OH : COH = 1 : 2 : 3). Perkin hat nachgewiesen, dass der durch die Einwirkung von essigsaurem Natron und Essigsäureanhydrid auf den Methyläther des Salicylaldehyds entstehende Monomethyläther der *o*-Hydroxyzimmtsäure der Cumarsäurereihe angehört, somit identisch ist mit dem Monomethyläther der Cumarsäure. Das Gleiche konnte hier erwartet werden. Um den nöthigen Nitromethoxybenzaldehyd zu erhalten, wurde das bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Silbersalz des Nitrosalicylaldehyds (1 . 2 . 3) mit einer ätherischen Lösung von Jodmethyl behandelt.

Der Nitromethoxybenzaldehyd krystallisirt aus wässerigem Alkohol in glänzenden, gelben Prismen, die bei 102° schmelzen.

	Ber. für $C_8H_7NO_4$	Gefunden
C	53.04	53.43 pCt.
H	3.87	4.07 »

Derselbe wurde nun in ganz analoger Weise wie der Nitrosalicylaldehyd selbst der Perkin'schen Reaction unterworfen, die im Reactionsproduct vorhandenen Anhydride der Essigsäure und Nitromethoxyzimmtsäure durch Erwärmen mit verdünnter Natronlauge zersetzt, die Nitromethoxyzimmtsäure sodann mit Salzsäure gefällt und in geeigneter Weise gereinigt.

Die reine Säure krystallisirt aus heissem Alkohol in gelben Prismen, die bei 193° schmelzen.

	Ber. für $C_{10}H_9NO_5$	Gefunden
C	53.81	53.76 pCt.
H	4.03	4.25 »
N	6.28	6.37 »

Dimethyläther der *o*-Nitrocumarsäure. Derselbe wurde aus dem Silberfache des Monomethyläthers mittelst einer ätherischen

Jodmethyllösung erhalten. Er krystallisirt aus heissem Alkohol in langen büschelförmig vereinigten Nadeln, die bei 88—89° schmelzen.

	Ber. für $C_{11}H_{11}NO_5$	Gefunden
C	55.69	55.77 pCt.
H	4.64	4.98 »
N	5.91	6.01 »

Wird dieser Dimethyläther in analoger Weise wie derjenige der *o*-Nitrocumarinsäure mit verdünnter Sodalösung gekocht, so verseift er sich in normaler Weise zum Monomethyläther der *o*-Nitrocumarsäure, der nicht weiter verändert wird. Wir haben auch noch den Monomethyläther selbst 4 Stunden mit verdünnter Sodalösung gekocht, ohne irgend welche Veränderung desselben zu bemerken. Heisse alkoholische Aetznatronlösung ist allerdings bei längerer Einwirkung im Stande das Methylradical aus der Methoxylgruppe allmählig abzuspalten und *o*-Nitrocumarsäure zu bilden. Als wir 1 Theil des Monomethyläthers mit dem gleichen Gewichte Aetznatron und der 30fachen Menge Wasser auf dem Wasserbade 4 Stunden erhitzten, konnten wir eine theilweise Veränderung desselben erzielen; dieselbe wird aber erst vollständiger bei mehr Aetznatron und längerem Erhitzen.

Die *o*-Nitrocumarsäure ist sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und krystallisirt aus heissem Alkohol in kleinen, gelben Krystallaggregaten, die bei 241—242° unter Zersetzung schmelzen.

	Ber. für $C_9H_7NO_5$	Gefunden
C	51.67	51.58 pCt.
H	3.35	3.74 »
N	6.70	6.89 »

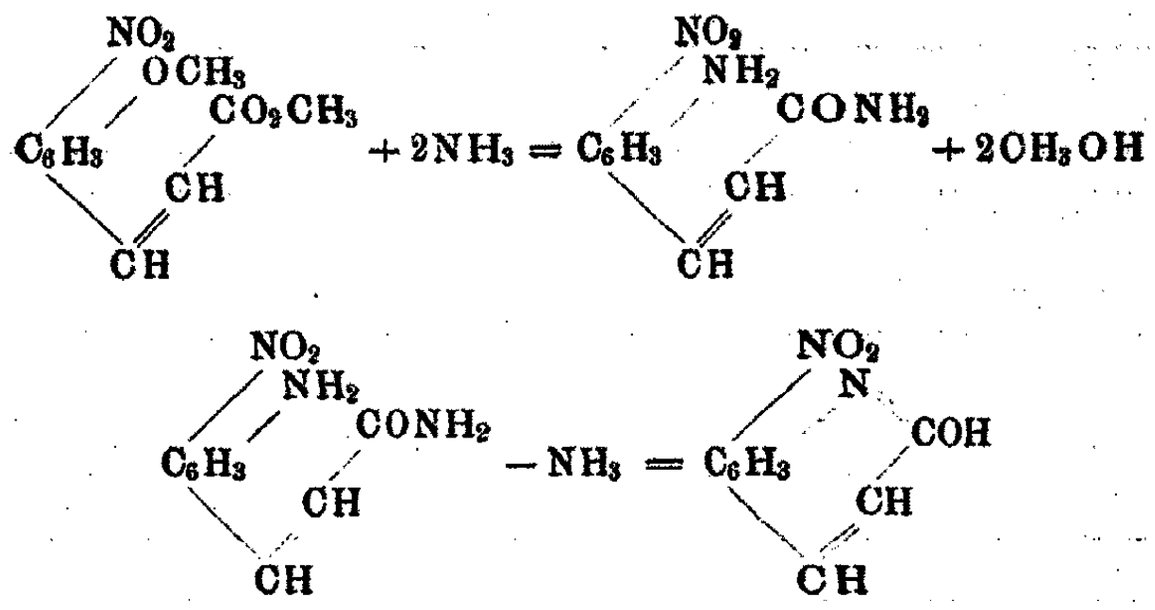
Die Säure erleidet zum Unterschiede von der *o*-Nitrocumarinsäure beim Erhitzen mit Alkohol und Wasser keine Veränderung. Auch gegen bei 0° gesättigte Bromwasserstoffsäure verhält sie sich vollkommen indifferent; sie löst sich darin bei mehrtägigem Stehen wohl auf, ohne dass jedoch *o*-Nitrocumarin in der Lösung nachzuweisen wäre.

An das bemerkenswerthe Verhalten der Di- und Monomethyläther der *o*-Nitro-Cumarin- und -Cumarsäure gegen heisse Sodalösung werden wir uns am Schlusse der Abhandlung einige Erwägungen zu knüpfen erlauben.

Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf den Dimethyläther des *o*-Nitrocumarins.

Wie erwähnt, machten wir uns Hoffnung vom Dimethyläther der *o*-Nitrocumarinsäure mittelst Ammoniak zum *o*-Nitrocarbostyril zu gelangen. Da voraussichtlich die Methoxylgruppen leicht durch den Ammoniakrest ersetzt und dann im Hinblick auf die plansymme-

trische Gruppirung der vorliegenden Cumarinverbindung nach der Theorie von Wislicenus eine Ringschliessung sehr wahrscheinlich war. Dies versinnlichen folgende Gleichungen:



Der Versuch hat jedoch gegen diese Annahme entschieden. Lässt man auf den Dimethyläther der o-Nitrocumarinsäure weingeistiges, verdünntes Ammoniak bei 100° einwirken, so wird er grösstentheils zu dem Ammoniaksalze der *o*-Nitrocumarinsäure verseift. Benutzt man aber bei 0° gesättigtes alkoholisches Ammoniak und lässt dasselbe bei 150—160° 3—4 Stunden auf den Dimethyläther reagiren, so erhält man ebenfalls kein *o*-Nitrocarbostyril, sondern das Amid der Nitroamidozimmtsäure ($NO_2 : NH_2 : CH = 1 : 2 : 3$), welches beim Erkalten der Lösung grösstentheils in schönen Blättchen auskrystallisirt. Die Reaction bleibt also in der ersten, durch die Formelgleichungen angedeuteten Phase stehen.

Erhitzt man das Amid mit Salzsäure im Rohre einige Stunden auf 130—140°, so spaltet sich Ammoniak resp. Wasser ab und man erhält *o*-Nitrocarbostyril [1]).

Dasselbe krystallisirt in schönen gelben Prismen, die bei 168° schmelzen und leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser sind.

	Ber. für $C_9H_6N_2O_3$	Gefunden
C	56.84	56.64 pCt.
H	3.16	3.73 »
N	14.74	14.77 »

[1]) Wir wollen die Temperatur steigern und sehen, ob wir so nicht doch einen directen Uebergang in Carbostyril erzielen.

Die Verbindung löst sich leicht in Mineralsäuren und in verdünnten ätzenden Alkalien mit gelber Farbe; aus letzteren Lösungen wird sie durch Kohlensäure gefällt. Das Platindoppelsalz krystallisirt in kleinen, concentrisch verwachsenen Nädelchen.

Das *o*-Nitrocarbostyril ist mit keinem der drei von Friedländer und Lazarus[1]) dargestellten hochschmelzenden und als α-, β-, γ- bezeichneten Nitrocarbostyrile identisch. Die α- und β-Verbindungen dürften als *m*- und *p*-Nitrocarbostyril aufzufassen sein, da die *ana*-Stellung der Nitrogruppe sehr unwahrscheinlich ist[2]). Vom γ-Nitrocarbostyril möchten wir im Hinblick auf die Erfahrungen Conrad's[3]) glauben, dass es die Nitrogruppe im Pyridinkerne enthält.

Die Frage wird sich entscheiden lassen, wenn wir unsere Versuche auf den Dimethyläther der *p*-Nitrocumarinsäure ausgedehnt haben.

Die gleichen Resultate erhielten wir mit dem Dimethyläther der *o*-Nitrocumarsäure. Es trat beim Einschliessen mit alkoholischem Ammoniak und Erhitzen auf 150—160° das schon oben beschriebene Amid auf, welches mit Salzsäure das bei 168° schmelzende *o*-Nitrocarbostyril lieferte.

Aus Vorstehendem ergiebt sich, dass zwei Nitrooxyzimmtsäuren mit der Stellung $NO_2 : OH : CH = 1 : 2 : 3$ existiren, die verschieden sind in ihren physikalischen Eigenschaften und in ihren chemischen Reactionen.

Es wirft sich nun die Frage auf, ob zur Erklärung dieser Isomerie unsere bisherige Structurformeln ausreichen oder ob vielleicht die Ursache derselben in einem verschiedenen Moleculargewicht zu suchen oder ob es nothwendig ist, zur Le Bel-van't Hoff-Wislicenusschen Hypothese der stereochemischen Isomerie zu greifen.

Bekanntlich hat Wislicenus vor einigen Jahren die Le Bel-van't Hoff'sche Hypothese über die Lagerung der Atome im Raume weiter ausgebildet und eine Theorie über die Isomerieverhältnisse der ungesättigten Säuren aufgestellt, die auch die Cumar- und Cumarin-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **229**, 223.

[2]) Nach A. v. Baeyer geben die *o*-Nitrozimmtsäuren beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure blaue Farbenreactionen. Die α- und β-Nitro-*o*-amidozimmtsäuren thun dies nicht.

[3]) Diese Berichte XX, 950 und XXI, 1980.

säure in ihren Bereich zieht[1]). Hiernach kommen denselben die folgenden stereochemischen Structurformeln zu:

$$\begin{array}{l}(C_6H_4OH)-CH\\ \quad\quad\quad\;\;\|\\ \quad\quad\quad CH-COOH\end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l}CH-(C_6H_4OH)\\ \|\\ CH-COOH\end{array}$$

Die plansymmetrische Cumarinsäure ist nur in ihrem Anhydrid bekannt, während der axialsymmetrischen Cumarsäure die Eigenschaft, ein solches zu bilden in Folge ihrer anders gearteten Atomgruppirung abgeht. Auf die gleiche Ursache ist nach Wislicenus auch die Isomerie der Aether beider Säuren zurückzuführen. Darnach müsste unserer *o*-Nitrocumarinsäure eine plansymmetrische Constitution zukommen. Damit lässt sich allerdings der leichte Uebergang in das Anhydrid derselben, das *o*-Nitrocumarin erklären. Die von uns aus gleichen Gründen erwartete *o*-Nitrocarbostyril-Bildung mittelst Ammoniak blieb indess aus. Diesen Misserfolg wird man nach Wislicenus durch die gleichzeitige Drehung eines Kohlenstofftetraëders interpretiren müssen. Leicht gelingt indess, wie später gezeigt werden soll, die Ueberführung des *o*-Nitromethoxyzimmtaldehyds in *o*-Nitrochinolin; man sollte daher glauben, dass hier ein Abkömmling der Cumarinsäurereihe vorliegt, aber die Oxydation desselben hat zu unserer Ueberraschung gezeigt, dass er der Cumarsäurereihe angehört. Diese Erscheinung wird man auf die grössere Reactionsfähigkeit der Aldehydgruppe gegenüber der Carboxylgruppe zurückführen müssen. Aber wie soll man dann das verschiedene Verhalten der Mono- und Dimethyläther der *o*-Nitrocumarin- und Cumarsäure gegen Natriumcarbonatlösung erklären?

Der Dimethyläther der *o*-Nitrocumarinsäure wird durch die Sodalösung in die *o*-Nitrocumarinsäure übergeführt, also die Methylradicale beider Methoxylgruppen leicht abgespalten. Das Gleiche findet nun aber bei dem Dimethyläther der *o*-Nitrocumarsäure nicht statt, es entsteht nur der Monomethyläther dieser Säure. Wären beide Ather nach der Theorie von Wislicenus nur stereochemisch isomer, so wäre nicht einzusehen, warum sie sich gegen die Natriumcarbonatlösung ganz verschieden verhalten sollten.

Eine verschiedene Moleculargrösse der Cumar- und Cumarinsäurederivate scheint ebenfalls nicht vorzuliegen, wenigstens haben die kryoskopischen Bestimmungen nach Raoult, die wir von Hrn. Dr. v. Klobukow[2]) vom Cumarin, Nitrocumarin, der Nitrocumarin-

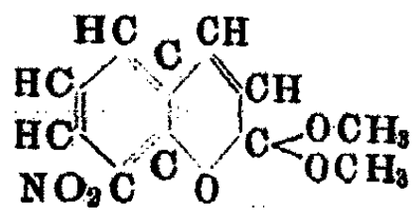
---

[1]) J. Wislicenus: »Ueber die räumliche Anordnung der Atome in organischen Moleculen«, S. 49.

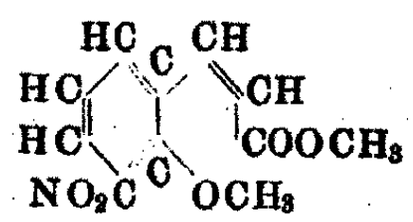
[2]) Hr. v. Klobukow wird seine Versuche noch ausführlich publiziren.

säure und Cumarsäure ausführen liessen, keine diesbezüglichen Anhaltspunkte geliefert.

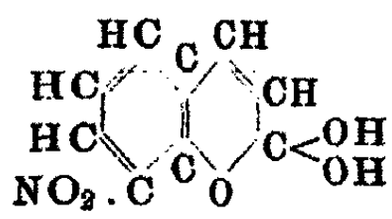
Hier scheint uns die Hypothese von A. Michael[1]) der Wahrheit am nächsten zu kommen. Nach derselben kämen den beiden Dimethyläthern der *o*-Nitrocumarinsäure und *o*-Nitrocumarsäure folgende Constitution zu:



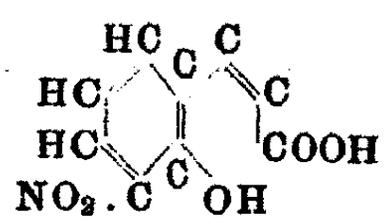
und



Nach diesen Formeln wäre das gleiche Verhalten der beiden Methoxylgruppen in dem *o*-Nitrocumarinsäuredimethyläther gegen Sodalösung leicht verständlich, ebenso das verschiedene Verhalten derselben in dem *o*-Nitrocumarsäuredimethyläther, die Abspaltung des am Carboxyl befindlichen durch die Sodalösung wäre hiernach ganz normal. In Uebereinstimmung mit dieser Anschauung müssten der *o*-Nitrocumarinsäure und der *o*-Nitrocumarsäure diese Formeln zukommen:



und



Wir beabsichtigen die beiden Dimethyläther der Cumarsäure und Cumarinsäure ebenfalls auf ihr Verhalten gegen Sodalösung zu untersuchen, um zu sehen, ob sich auch hier Unterschiede constatiren lassen.

Anhang. Bei der Darstellung der Cumarsäure aus Cumarin nach Fittig und Ebert[2]) konnte im Gegensatz zu den Angaben dieser Forscher kein glatter Uebergang des Cumarins in Cumarsäure constatirt werden, auch nicht bei tagelangem Erhitzen mit concentrirter alkoholischer Natronlösung, immer blieb etwa $^1/_3$ des Cumarins unverändert.

Gelegentlich dieser Darstellung wurde auch bemerkt, dass die Cumarsäure, trotz ihrer Beständigkeit in alkalischer Lösung, sehr empfindlich in saurer Lösung beim Erhitzen ist.

Wird dieselbe in heisser, ungefähr 10procentiger Schwefelsäure gelöst und die Lösung eine Viertelstunde gekocht, so zersetzt sich

[1]) Journ. für prakt. Chem. 38, 27.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 226, 351.

nahezu alle Säure unter Kohlensäureentwicklung und Ausscheidung eines Oeles. Letzteres scheint *p*-Hydroxyphenol zu sein, wurde aber bis jetzt nicht näher untersucht.

Dieser Befund regte dazu an, die *p*-Cumarsäure auf das gleiche Verhalten zu untersuchen.

Dieselbe wird nämlich nach Hlasiwetz[1]) und Eigel[2]) am Besten dargestellt, indem man Aloë mit verdünnter Schwefelsäure längere Zeit kocht, die Lösung auf ein geeignetes Volum eindampft und die Säure dann mit Aether auszieht.

Wir haben die nöthige *p*-Cumarsäure aus dem salzsauren Salz der *p*-Amidozimmtsäure durch Diazotiren und im Gegensatz zu Eigel ganz gute Resultate erhalten. Man kann sehr wohl 5 g salzsaure *p*-Amidozimmtsäure diazotiren, muss aber in sehr verdünnter Lösung arbeiten, darf keinen Ueberschuss an Säure anwenden und muss die Diazoverbindung eben zum Kochen erhitzen und dann die heisse Lösung sofort in ein gekühltes Gefäss filtriren. Es scheidet sich dann die *p*-Cumarsäure in guter Ausbeute ab.

Die so erhaltene Säure zeigte sich nun gegen verdünnte Säuren noch weit empfindlicher als die *o*-Cumarsäure.

Wird sie nur 5 Minuten in saurer, wässeriger Lösung gekocht, so zersetzt sie sich unter Kohlensäureentwicklung und Abscheidung eines Oeles, welches allem Anschein nach *o*-Hydroxystyrol ist.

Es geht aus dem Versuche hervor, dass die Darstellungsmethode der *p*-Cumarsäure nach Hlasiwetz und Eigel eine verfehlte ist, da hierbei der grösste Theil der Säure zersetzt wird. Es erscheint nicht unwichtig, darauf aufmerksam zu machen, da die *p*-Cumarsäure wiederholt als Spaltungsproduct von Glucosiden (Aloë, Naringin) beobachtet worden ist; es ist in solchen Fällen jedenfalls rationeller, die Spaltung mit Kalilauge als mit verdünnter Schwefelsäure vorzunehmen, da im ersteren Falle eine Zersetzung der *p*-Cumarsäure ausgeschlossen ist.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 136, 31.
[2]) Diese Berichte XX, 2528.

325. W. v. Miller und Fr. Kinkelin: Ein Uebergang von der Cumarsäurereihe in die Chinolinreihe.

[Mittheilung aus dem Laboratorium der technischen Hochschule in München.]

(Eingegangen am 28. Juni.)

Was uns beim *o*-Nitrocumarin und der *o*-Nitrocumarsäure nicht gelungen ist, sie nämlich durch alkoholisches Ammoniak direct in ein Chinolinderivat überzuführen, das gelang uns ohne Schwierigkeit beim Nitromethoxyzimmtaldehyd ($NO_2 . OH : CH = 1 : 2 : 3$).

Dieser lässt sich leicht aus dem von uns[1]) beschriebenen Nitrocumaraldehyd vom Schmelzpunkt 133° erhalten. Das Silbersalz des letzteren, ein purpurrothes, krystallinisches Pulver, setzt sich, mit einer ätherischen Jodmethyllösung überschichtet, in der Kälte zu dem Methyläther des Aldehyds um.

Der Aether krystallisirt aus Alkohol in gelben Prismen, die bei 115° schmelzen.

	Ber. für $C_{10}H_9NO_4$	Gefunden
C	57.97	57.63 pCt.
H	4.35	4.67 »
N	6.77	6.99 »

Um zu entscheiden, ob der Nitromethoxyzimmtaldehyd der Cumarin- oder Cumarsäurereihe angehört, wurde derselbe mit frisch gefälltem Silberoxyd in weingeistiger Lösung im Wasserbade oxydirt. Hierbei wurde eine Säure erhalten von der Zusammensetzung und dem Schmelzpunkt 193° des oben beschriebenen, mittelst der Perkinschen Reaction erhaltenen Monomethyläthers der Nitro-*o*-cumarsäure ($NO_2 : OH : CH = 1 : 2 : 3$).

	Ber. für $C_{10}H_9NO_5$	Gefunden
C	53.81	53.97 pCt.
H	4.03	4.33 »
N	6.28	6.39 »

Wird nun der Nitromethoxyzimmtaldehyd mit alkoholischem Ammoniak in Röhren auf 130—140° 3—4 Stunden erhitzt, so erhält man neben viel amorpher brauner Substanz *o*-Nitrochinolin. Dasselbe schmolz nach guter Reinigung bei 91—92°, krystallisirte aus Alkohol in schönen, gelben Prismen und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

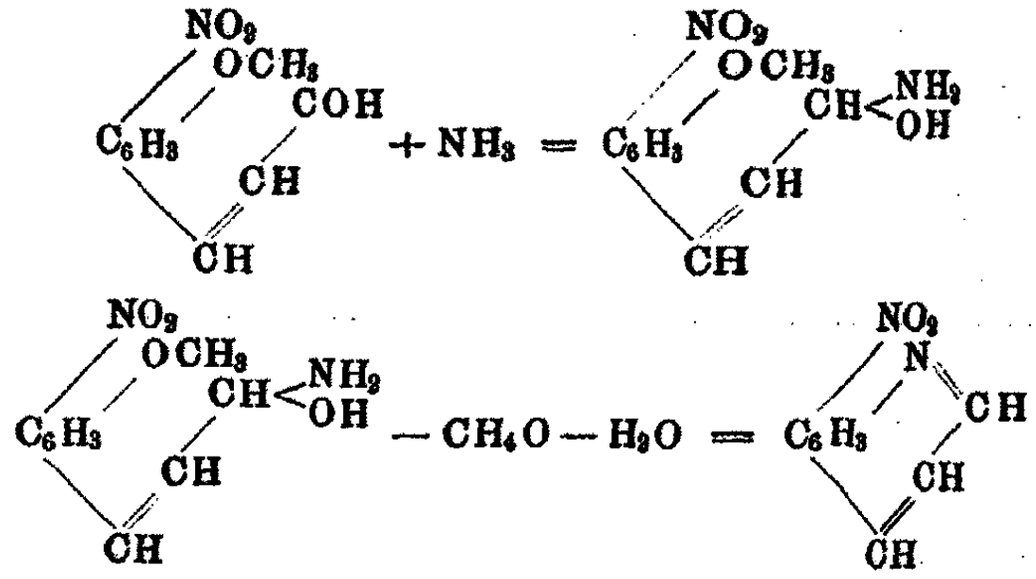
	Ber. für $C_9H_6N_2O_2$	Gefunden
C	62.07	61.92 pCt.
H	3.45	3.82 »
N	16.09	16.10 »

[1]) Diese Berichte XX, 1933.

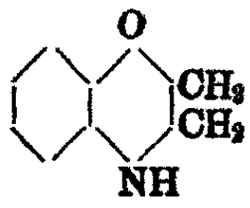
Das in langen, wohl ausgebildeten Prismen krystallisirende Platindoppelsalz gab für die Formel $(C_9H_6N_2O_2HCl)_2PtCl_4$ stimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
Pt	25.67	25.55 pCt.

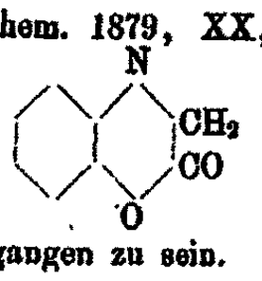
Das so gewonnene Nitrochinolin ist also vollkommen identisch mit dem aus dem Chinolin durch Nitriren erhalten. Die Bildung desselben scheint nach den Gleichungen zu verlaufen:



In der Kälte entsteht nämlich mit alkoholischem Ammoniak ein orangegelber, firnissartiger Körper, den wir leider in keiner zur Analyse geeigneten Form erhalten konnten, der aber wahrscheinlich ein Ammoniakadditionsproduct des Aldehydes ist. Wird eine 12 Stunden in der Kälte stehen gelassene Lösung von Nitromethoxyzimmtaldehyd in alkoholischem Ammoniak im Rohr erhitzt, so entsteht ebenfalls *o*-Nitrochinolin.

Anhang. Bei unseren Arbeiten über Chinolin- und Cumarinderivate kam uns der Gedanke ein Chinolin resp. Hydrochinolin darzustellen, in welchem ein CH_2 ersetzt ist durch Sauerstoff von der Formel 

Als Ausgangsproduct hierzu eignete sich eine Verbindung, die von Fritzsche schon vor zehn Jahren aufgefunden wurde[1]) und das

[1]) Jahresber. für pract. Chem. 1879, XX, 288. Diese Abhandlung welche das erste Oxazinderivat  beschreibt, scheint sowohl Bernthsen als L. Knorr entgangen zu sein.

Anhydrid des Amidooxyphenylessigsäure darstellt. Beim Behandeln mit Fünffachchlorphosphor wird der Ring gelöst und Orthoamidophenoxyessigsäure zurückgebildet.

Beim Destilliren über Zinkstaub unter Kohlensäure-Ueberleiten erhält man indess ein Oel, das zum Theil aus Anilin besteht, zum anderen aber aus einem öligen Körper, der kaum basische Eigenschaften zeigt. Die Analyse einer Fraction, die bei 190—210° destillirte, ergab 9.70 pCt. Stickstoff, während die gesuchte Basis 10.37 pCt. verlangt. Neben dieser Basis, die, wenn die weitere Untersuchung unsere Erwartungen erfüllt, den Namen Phenoxazin erhalten wird, entsteht noch Indol. Wir werden bald Näheres berichten.

Berichtigung:

Jahrg. XXII, No. 9, S. 1451, Z. 5 v. u. lies: »Allylderivat« statt »Aethylderivat«.

Nächste Sitzung: Montag, 8. Juli 1889, Abends 7 ½ Uhr, im Grossen Hörsaale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums, Georgenstrasse 35.

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